

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 1 月 9 日 (09.01.2003)

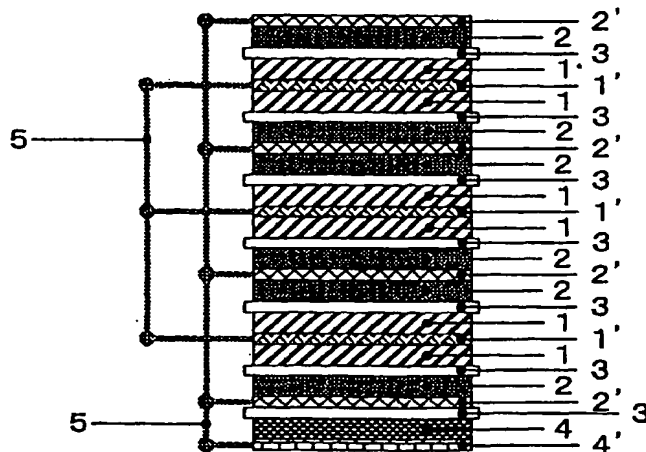
PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/003395 A1

- (51) 国際特許分類⁷: H01G 9/058, 9/038 (74) 代理人: 中田 正典 (NAKATA, Masanori); 〒108-8080 東京都港区海岸3丁目20番20号 カネボウ株式会社 知的財産権センター内 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/03227
- (22) 国際出願日: 2002 年 3 月 29 日 (29.03.2002) (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2001-200213 2001 年 6 月 29 日 (29.06.2001) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): カネボウ株式会社 (KANEBO, LIMITED) [JP/JP]; 〒131-0031 東京都墨田区墨田五丁目17番4号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 安東 信雄 (ANDO, Nobuo) [JP/JP]; 〒747-0823 山口県防府市鐘紡町5番2-11 Yamaguchi (JP). 田崎 信一 (TASAKI, Shinichi) [JP/JP]; 〒747-0823 山口県防府市鐘紡町6番9-406 Yamaguchi (JP). 田口 博基 (TAGUCHI, Hiromoto) [JP/JP]; 〒747-0823 山口県防府市鐘紡町6番6-207 Yamaguchi (JP). 羽藤 之規 (HATO, Yukinori) [JP/JP]; 〒747-0823 山口県防府市鐘紡町5番1-6 Yamaguchi (JP).
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: ORGANIC ELECTROLYTE CAPACITOR

(54) 発明の名称: 有機電解質キャパシタ



(57) Abstract: An organic electrolyte capacitor comprising a positive electrode, a negative electrode and an electrolyte, i.e. an aprotic organic solvent solution of lithium salt, characterized in that the positive electrode active material can carry lithium ions and anions reversibly, the negative electrode active material can carry lithium ions reversibly, capacitance per unit weight of the negative electrode active material is higher by a factor of 3 or more than that of the positive electrode active material, the weight of positive electrode active material is heavier than that of the negative electrode active material, and lithium is previously carried on the negative electrode. Production can be facilitated while ensuring a high capacitance and a high withstand voltage.





(57) 要約:

正極、負極並びに電解液としてリチウム塩の非プロトン性有機溶媒溶液を備えた有機電解質キャパシタであって、正極活物質がリチウムイオンおよびアニオンを可逆的に担持可能な活物質であり、また負極活物質がリチウムイオンを可逆的に担持可能な活物質であり、負極活物質の単位重量当たりの静電容量が正極活物質の単位重量当たりの静電容量の3倍以上を有し、かつ正極活物質重量が負極活物質重量よりも重いことを特徴とする有機電解質キャパシタであり、負極にあらかじめリチウムが担持されていることを特徴とする有機電解質キャパシタである。それにより製造が容易で高容量かつ高耐電圧とし得た。

明 細 書

有機電解質キャパシタ

技術分野

本発明は、高電圧、高エネルギー密度、高出力特性を有し、かつ安全性に優れた有機電解質キャパシタに関するものである。

背景技術

近年、導電性高分子、遷移金属酸化物等を正極とし、負極にリチウム金属あるいはリチウム合金を用いた二次電池が、そのエネルギー密度が高いことから、Ni-Cd電池、鉛電池に代わる電池として提案されている。

しかしながら、これらの二次電池は、繰り返し充放電を行うと、正極あるいは負極の劣化による容量低下が大きく、実用には問題が残されている。特に、負極の劣化は、デントライトと呼ばれるこけ状のリチウム結晶の生成を伴い、充放電の繰り返しにより終局的にはデントライトがセパレーターを貫通し、電池内部でショートを引き起こし、場合によっては電池が破裂する等、安全面においても問題が生じることがあった。

そこで、上記の問題点を解決すべく、グラファイト等の炭素材料を負極に用い、正極に LiCoO_2 等のリチウム含有金属酸化物を用いた電池が提案されている。この電池は、電池組立後、充電することにより正極のリチウム含有金属酸化物から負極にリチウムを供給し、更に放電では負極リチウムを正極に戻すという、いわゆるロッキングチェア型電池であり、負極にリチウム金属を使用せずリチウムイオンのみが充放電に関与することから、リチウムイオン二次電池と呼ばれ、リチウム金属を用いるリチウム電池とは区別されている。この電池は、高電圧及び高容量、高安全性を有することを特長としている。

しかしながら、正極活物質であるリチウム含有酸化物および負極活物質であるグラファイトが充放電に伴ない膨潤・収縮を繰り返すためサイクル寿命は1000回程度と言われている。また、負極のグラファイトは層状構造をしているため急速な充放電（大電流を流しての充放電）に対してリチウムイオンの追従が遅く、充電時に負極グ

ラファイト表面にはリチウム金属が電析することもあり危険である。そのため、セパレータには針による突き刺しテストに対してある一定以上の強度が求められている。さらには大電流が流れないように回路上の工夫も行われている。

リチウムイオン二次電池は主に携帯電話やノートパソコン用途に用いられており、更なるエネルギー密度の向上が求められている。主には正極、負極それぞれの放電容量の増大と充放電効率の向上、および電極密度の向上が検討されている。一般的にセル設計を行う際には正極の充電量と負極の充電量が一致するようにそれぞれの電極の厚み、密度を決定する。したがってセルの放電容量は正極もしくは負極の充放電効率の低い方の効率によって決ることになり、充放電効率が高いほどセル容量は大きくなるのである。

一方、本発明者等はポリアセン系有機半導体（以下PASと称する）を負極に用いたリチウムイオン二次電池の開発を行っており、例えば特開平6-203833に記載の方法により高エネルギー密度を有する二次電池を発明している。本発明の負極に用いているPASはグラファイト負極に比べ高容量を有しているものの、充放電効率が60%～80%程度と低いために通常のリチウムイオン二次電池と同様の設計方法ではセルの高容量化は達成できず、上記特開平8-7928に記載の方法により予め負極PASにリチウムを担持させることにより、高容量化を達成したものである。

すなわち、通常設計では負極容量は100%利用可能であったが、正極容量としては60%～80%程度しか利用できなかったところ、リチウムを予め負極PASに担持させることにより正極、負極の放電容量が共に100%利用可能となり高容量化が達成されたのである。この方法により本発明者等は平成6年11月に開催された第35回電池討論会にて450Wh/lという高エネルギー密度を有するリチウムイオン二次電池の発表をしている。

近年、環境問題がクローズアップされる中、太陽光発電や風力発電による再生可能エネルギーの貯蔵システムや、電力の負荷平準化を目的とした分散型電源、あるいはガソリン車にかわる電気自動車用の電源（メイン電源と補助電源）の開発が盛んに行われている。またこれまで自動車の電装設備の電源としては鉛電池が用いられていたが、最近ではパワーウィンドウやステレオなど設備が充実してきたこともあり、エネ

ルギー密度、出力密度の点から新しい電源が求められるようになってきている。

上述のリチウムイオン二次電池は高容量であり有力な電源として研究され、すでに一部実用化もしているが、安全性とサイクル寿命、出力特性には問題を残しており、最近では電気二重層キャパシタが注目されるようになってきた。この電気二重層キャパシタは、ICやLSIのメモリーバックアップ用電源として広く利用されている電子部品の一つであり、電池とコンデンサーの中間に位置している。正極、負極ともに活性炭を中心とした分極性電極を用いており、一充電あたりの放電容量は電池に比べ小さいものの、瞬時の充放電特性に優れ、1～10万回の充放電にも耐えるという、リチウムイオン電池やニッケル水素電池にはない高い出力特性とメンテナンスフリー性が最大の特徴である。

これらの特徴を生かして電気自動車への応用も検討されているが、一般的な電気二重層キャパシタのエネルギー密度は3～4 Wh/l程度であり、リチウムイオン電池に比べ、2桁程度小さいために未だ実用化レベルに到達していないのが現状である。電気自動車用途を考えた場合、実用化するには6～10 Wh/l、普及させるには20 Wh/l必要であるといわれている（松井富士夫、第39回電気化学セミナー、1999年11月）。

電気二重層キャパシタの静電容量Cは $C = \epsilon / (4\pi\delta) \cdot dS$ であらわされる。ここで、 ϵ は電解液の誘電率、 δ は電極界面からイオンの中心までの距離、Sは電極界面の表面積である。キャパシタを高容量化し上述の問題点を解決するためには、セル内に活物質を多量に充填すること、すなわち、電極の嵩比重をたかめることと、上記式からも明らかなおり活物質の比表面積を高めることが最も重要な課題となる。しかしながら、比表面積と嵩比重は反比例する傾向にあるため、活物質の細孔構造を最適化して高容量化するには限界がある。

また、高容量化の他の方法としては、充電電圧を高く設定することが考えられる。一般的に電気二重層キャパシタは2.5 V充電しているが、もっと高い電圧にて充電できれば更にエネルギー密度を向上させることが可能となる。例えば、3.3 V充電できればエネルギー量は電圧の二乗に比例するので1.7倍となる。しかしながら、キャパシタの充電電圧が高くなると正極の充電電位が高くなるために電解液が酸化分

解してしまい、ガス発生や電極の劣化等により寿命の低下や内部抵抗の上昇などが生じてしまい、電気二重層キャパシタの特徴を失ってしまうことになる。

一方本発明者等は、正極・負極にPASを用いたキャパシタを開発し商品化している。このPASキャパシタは活性炭を用いた電気二重層キャパシタに比べ高容量を有しているものの、上述の電気自動車への応用を考えた場合、容量を満足させることはできない。

また、負極にあらかじめリチウムを担持させたPASを用い公称電圧が3.3Vコイン型PASキャパシタを商品化している。

しかし、2.5Vタイプのキャパシタを3.3Vへ耐電圧を上げる設計を施したものであるが、十分な高容量を得るには至っていない。

すなわち、実際に商品化されている3.3V級PASキャパシタの静電容量は上述の正極・負極にPASを用いたキャパシタ（2.5Vタイプ）と同程度であり（例えば、正極・負極にPASを用いたセル径が6mmφ、セル高さが2.1mmのコイン型キャパシタであるPAS621の容量は0.3Fであるのに対し、正極にPAS、負極にリチウムを予め担持させたPASを用いた同サイズのPAS621Lの容量は0.36Fと1.2倍しか差はない）、また、出力特性も低く、上記問題点を解決するには至っていない。

発明の開示

本発明者らは、上記の問題点に鑑み鋭意研究を続けた結果、本発明を完成したものであって、本発明の目的は、製造が容易で高容量かつ高耐電圧としうる方法確立し、その性能を有する有機電解質キャパシタを提供することにある。

本発明の他の目的は充放電特性に優れた有機電解質キャパシタを提供することにある。本発明の更に他の目的は長期に亘って充放電が可能で、安全性に優れた有機電解質キャパシタを提供することにある。本発明の更に他の目的は内部抵抗が低い有機電解質キャパシタを提供することにある。本発明の更に他の目的は製造が容易な有機電解質キャパシタを提供することにある。本発明の更に他の目的は以下の説明から明らかにされよう。

上記の目的を達成するために、本発明の有機電解質キャパシタは、以下の方法及び

構成をとる。すなわち、正極、負極並びに電解液としてリチウム塩の非プロトン性有機溶媒溶液を備えた有機電解質キャパシタであって、正極活物質がリチウムイオンおよびアニオンを可逆的に担持可能な活物質であり、また負極活物質がリチウムイオンを可逆的に担持可能な活物質であり、負極活物質の単位重量当たりの静電容量が正極活物質の単位重量当たりの静電容量の3倍以上を有し、かつ正極活物質重量が負極活物質重量よりも大きく、負極にあらかじめリチウムが担持されていることを特徴とする有機電解質キャパシタである。電気自動車用途に用いるべく二次電池の改良およびキャパシタの改良は精力的に行われている。リチウムイオン二次電池を中心とした二次電池の改良は主には電極を薄くし、端子の数を増やすなどエネルギー密度を犠牲にして出力特性を向上させており、また、キャパシタは電極を厚くするなどしてセル内に充填する活物質質量比率を大きくすることにより、出力特性を犠牲にしてエネルギー密度の向上を検討している。

一方、本発明の有機電解質キャパシタは上記リチウムイオン二次電池やキャパシタとは開発コンセプトが異なり、キャパシタの出力特性はそのままにエネルギー密度を向上させたものである。

一般的にキャパシタは正極、負極に同じ活物質すなわち活性炭等をほぼ同量用いている。正極、負極に用いている活物質はセル組立時には約3 V (Li / Li^+) の電位（以下、電位はリチウム基準で表記する）を有しており、充電することにより正極表面にはアニオンが電気二重層を形成して正極電位は上昇し、一方負極表面にはカチオンが電気二重層を形成して電位が下降することになる。逆に放電時には正極からアニオンが、負極からはカチオンがそれぞれ電解液中に放出され電位はそれぞれ下降、上昇し、3 V 近傍に戻ってくる。つまり、正極、負極の充放電カーブの形は3 V を境にほぼ線対称になっており、正極の電位変化量と負極の電位変化量はほぼ同じである。また、正極はほぼアニオンのみ、負極はほぼカチオンのみの出入りとなっている。

一方、本発明のキャパシタは正極にはリチウムイオンおよびアニオンを可逆的に担持可能な活物質を用いており、これは従来の電気二重層キャパシタの正極、負極に用いられている活性炭も含まれる。そして電解液にはリチウム塩の非プロトン性有機溶媒溶液を用い、負極としては正極活物質の単位重量当たりの静電容量の3倍以上の静

電容量を有し、かつ正極活物質重量が負極活物質重量よりも重く、負極には予めリチウムが担持された設計になっている。

ここで、本特許において静電容量、容量については次のように定義する。セルの静電容量とはセルの放電カーブの傾きを示し単位はF（ファラッド）、セルの単位重量当たりの静電容量とはセルの静電容量をセル内に充填している正極活物質重量と負極活物質重量の合計重量にて割った値であり、単位はF/g、正極の静電容量とは正極の放電カーブの傾きを示し単位はF、正極の単位重量当たりの静電容量とは正極の静電容量をセル内に充填している正極活物質重量にて割った値であり、単位はF/g、負極の静電容量とは負極の放電カーブの傾きを示し単位はF、負極の単位重量当たりの静電容量とは負極の静電容量をセル内に充填している負極活物質重量にて割った値であり、単位はF/gである。

更にセル容量とはセルの放電開始電圧と放電終了電圧の差、すなわち電圧変化量とセルの静電容量の積であり単位はC（クーロン）であるが、1 Cは1秒間に1 Aの電流が流れたときの電荷量であるので本特許においては換算してmA h表示することとした。正極容量とは放電開始時の正極電位と放電終了時の正極電位の差（正極電位変化量）と正極の静電容量の積であり単位はCまたはmA h、同様に負極容量とは放電開始時の負極電位と放電終了時の負極電位の差（負極電位変化量）と負極の静電容量の積であり単位はCまたはmA hである。これらセル容量と正極容量、負極容量は一致する。

正極活物質の単位重量当たりの静電容量の3倍以上の静電容量を有する材料として、例えばPASが挙げられる。本発明者等はPASに400 mA h/gのリチウムイオンを担持（充電）させた後に放電させると650 F/g以上の静電容量が得られ、また、500 mA h/g以上のリチウムを充電させると750 F/g以上の静電容量が得られることを見出した。

一般的な電気二重層キャパシタの正極、負極の単位重量当たりの静電容量は60～200 F/g程度であることからPASが非常に大きな静電容量を持つことがわかる。用いた正極の静電容量を考慮し、負極へのリチウムイオンの充電量を適切に制御することにより正極単位重量当たり静電容量の3倍以上の静電容量を確保し、かつ正極活

物質重量が負極活物質重量よりも重くなる組み合わせが最も効果が得られ好ましい。

ここで、負極の単位重量当たりの静電容量が正極の単位重量当たりの静電容量の 3 倍未満であれば、正極、負極に同じ活物質をほぼ同量用いた従来の電気二重層キャパシタに対して容量の増加が小さいので、簡便なセル構成である従来の電気二重層キャパシタの方が有利であると考えられる。

また、負極の単位重量当たりの静電容量が正極の単位重量当たりの静電容量の 3 倍以上であっても、正極活物質重量が負極活物質重量より小さい場合は同様に従来の電気二重層キャパシタに対して容量の増加が小さいので、本発明の目的を達し得ない。

本発明のセル構成は以下の 3 つの効果により高容量化が達成されるのである。

第一の効果は、正極の単位重量当たりの静電容量に対して大きな単位重量当たりの静電容量を持つ負極を用いたことにより、負極の電位変化量を変えずに負極活物質重量を減らすことが可能となるため、正極活物質の充填量が多くなりセルの静電容量および容量が大きくなるのである。また別の設計によっては、負極の静電容量が大きいために負極の電位変化量が小さくなり、結果的に正極の電位変化量が大きくなりセルの静電容量および容量が大きくなる。

第二の効果は、負極容量として必要な容量を得るために所定量のリチウムイオンを予め負極に担持させることにより、セル組立時の正極電位が約 3 V であるのに対して負極電位が 3 V よりも低くなることである。

本発明において「負極に予めリチウムイオンが担持されている」とあるが、これは、電池の充電を行う前に既に負極にリチウムイオンを担持させていることを意味し、電解液から充放電により供給されるリチウムイオンではないことを明記しておく。負極にリチウムイオンを担持させる方法については後述する。

電解液が酸化分解するまでセルの電圧を上昇させた場合の電圧は正極電位によりほぼ決定される。通常のセル構成を有するキャパシタに比較して、リチウムイオンを予め担持させた構成の本発明のキャパシタの方が耐電圧が高くなるが、これは負極電位が低いためである。言い換えるならば、通常のキャパシタの使用電圧が 2.3 ~ 2.7 V 程度であるのに対し本発明の構成は 3 V 以上に高く設定でき、エネルギー密度が向上するのである。

そして第三の効果として、負極電位が低いことによる正極の容量増大が挙げられる。負極電位が低いことにより正極の放電における電位変化量を更に大きくすることが可能となる。設計次第では放電末期に正極電位は3 Vを下回り、例えば2 Vまで放電電位を下げることも可能となる（これは、3 V放電までは主にアニオンの放出が起こり、3 V以下ではリチウムイオンのドーピングが起こって電位が低下している）。

従来の電気二重層キャパシタでは放電時に正極電位は約3 Vまでしか電位が下がらないが、これはその時点で負極電位も3 Vとなり、セル電圧が0 Vになるためである。すなわち、正極電位が2 Vまで低下できる本発明の構成は3 Vまでしか低下できない従来の電気二重層キャパシタの構成より高容量になるのである。

また、本発明のキャパシタは正極と負極が捲回、もしくは3層以上積層されたセル構成を有しており、キャパシタのセル単位体積あたりの電極面積の大きなセル構成であるため、コイン型電池とは異なり出力の大きな高電圧キャパシタが得られるのである。

また、負極にリチウムを担持させる方法としては、特に限定しないが、本セルとは別にリチウム金属を対極としたセルを組み、所定量リチウムイオンを負極に担持させる方法でも良いし、さらに工業的に簡便な方法としてはセル内に配置したリチウム金属と負極を電気化学的に接触させる方法でもよい。その際に、正極集電体および負極集電体として例えばエキスパンドメタルのように表裏面を貫通する孔を備えた材料を用いた場合、リチウム金属と負極を電気化学的接触によるリチウムイオンの担持がスムーズに進行することから望ましい。

さらにはリチウム金属を負極あるいは正極に対向させて配置することがよりスムーズにリチウムイオンを担持でき好適である。また、リチウム金属は負極全面に貼り付けても良いが、高い出力特性を得るために電極を薄く作製している場合、貼りつけるリチウム金属も薄くなり、ハンドリングが困難になり工業的には不向きであるため、電極を捲回もしくは積層した後にリチウム金属を最外周などの一部に配置させることが工業的に最も簡便であり更に好適である。

更に正極集電体表面にカーボン系の導電性塗料をコーティングすることにより正極活物質との接触抵抗が低減され高い出力特性が得られる。また、正極集電体として例

例えばエキスパンドメタルのように表裏面を貫通する孔を備えた材料を用いた場合、導電性塗料をコーティングすることは非常に困難であるが、箔に導電性塗料をコーティングした後にパンチングやエキスパンドして表裏面を貫通する孔を付与させても同様の効果が得られるので工業的には好適である。

正極集電体と同様に、負極集電体表面にもカーボン系の導電性塗料をコーティングすることにより負極活物質との接触抵抗が低減され高い出力特性が得られる。そして、箔に導電性塗料をコーティングした後にパンチングやエキスパンドして表裏面を貫通する孔を付与させても同様の効果が得られるので工業的には好適である。

また、正極、負極をセパレータを介して積層や捲回してキャパシタを構成する際に、最外周をテープで固定するのが一般的であるが、本発明のキャパシタにおいて最外周にリチウムを配置する場合、テープ上に配置した場合、負極にリチウムイオンを担持できないかもしくは非常に時間がかかるため、テープを避けて配置しなければならない。しかしながら、多孔質なテープで固定することにより、テープ上にリチウム金属を配置してもスムーズに担持できることから、リチウム金属の配置する自由度が高くなるので好適である。

また、上記正極活物質は、リチウムイオンと例えばテトラフルオロボレートのようなアニオンを可逆的に担持できるものであれば特に限定されず、例えば活性炭や導電性高分子、ポリアセン系物質等を挙げることができる。そして、これらの中でも、芳香族系縮合ポリマーの熱処理物であって水素原子／炭素原子の原子比が0.50～0.05であるポリアセン系骨格構造を有する不溶不融性基体（以下PASと称す）を用いることが、高容量を得ることができ好ましい。

本発明の有機電解質キャパシタにおける負極活物質は、リチウムイオンを可逆的に担持できるものであれば特に限定はされず、例えばグラファイト、種々の炭素材料、ポリアセン系物質、錫酸化物、珪素酸化物等を挙げることができる。

例えばグラファイトのように、リチウムイオンの挿入、脱離において電位変化の小さい活物質を負極に用いた場合、担持させるリチウムイオン量を変化させても、得られたキャパシタの容量、耐電圧はほとんど変化しないので、初期充電時の不可逆分に相当する量、例えばグラファイトの種類にもよるが50 mA h / g 程度担持すれば本

発明の効果を導くには充分である。

一方、PASのようにリチウムイオンの挿入に伴ない、電位がなだらかに低下し、また、リチウムイオンの脱離に伴なって電位が上昇するいわゆるアモルファス構造を有する活物質を負極に用いた場合、担持させるリチウムイオン量を増加させるほど、電位が低下するので得られるキャパシタの耐電圧（充電電圧）が高くなり、また、放電における電圧の上昇速度（放電カーブの傾き）が低くなるため、容量が若干大きくなる。よって、求められるキャパシタの使用電圧におおじて、リチウムイオン量は活物質のリチウムイオン吸蔵能力の範囲内にて適宜設定することが望ましい。

本発明の有機電解質キャパシタに用いる電解液を構成する溶媒としては、非プロトン性有機溶媒が用いられる。この非プロトン性有機溶媒としては、例えばエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、 γ -ブチロラクトン、アセトニトリル、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、塩化メチレン、スルホラン等が挙げられる。更に、これら非プロトン性有機溶媒の二種以上を混合した混合液を用いることもできるが、使用する正極、負極、充放電電位範囲によっては分解することもあるので、適宜選択が必要である。

また、上記の単一あるいは混合の溶媒に溶解させる電解質は、リチウムイオンを生成しうる電解質であれば、あらゆるものを用いることができる。このような電解質としては、例えばLiI、LiClO₄、LiAsF₆、LiBF₄、LiPF₆等が挙げられる。

上記の電解質及び溶媒は、充分に脱水された状態で混合され、電解液とするのであるが、電解液中の電解質の濃度は、電解液による内部抵抗を小さくするため少なくとも0.1モル/l以上とすることが好ましく、0.5～1.5モル/lの範囲内とすることが更に好ましい。

また、電解液溶媒がエチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、及びプロピレンカーボネートの混合溶媒であることが特性を向上させる上で好ましく、長期信頼性を得る上では、プロピレンカーボネートが重量比で全体の25%以下であり、且つエチレンカーボネートとジエチルカーボネートの比率が70/30～30/70であることが、更に好ましい。

また、セパレータとしては一般に $25\text{ }\mu\text{m}$ 、気孔率 30% 程度のポリプロピレンもしくはポリエチレン製の微多孔膜が用いられる。これはリチウムイオン系の電池においては、充電時に負極表面にデンドライトと呼ばれる針状の結晶が成長し、セパレータを貫通してショートを引き起こす可能性があるため気孔率を大きくできないからである。

本発明の有機電解質キャパシタにおいて高容量を求めるだけであれば、リチウムイオン二次電池に用いられている上述の微多孔膜でも達成される。しかしながら、高い出力特性を持たせる為には、セパレータの厚みが正極と負極の厚みの和に対して 4% 以上 15% 以下であり且つ、気孔率が 50% 以上 80% 以下であることが以下の2つの理由から望ましい。

第一の理由は、内部抵抗を小さくするために正極と負極の距離を短くし、対向面積を大きくする必要があるということである。本発明の有機電解質キャパシタは負極にグラファイトを用いたリチウムイオン二次電池と同様に充電時に負極にリチウムを担持させているものの、二次電池と比較すると容量は小さいく充電時間も短いためデンドライトが発生し難いので、気孔率の大きなセパレータを使用することが可能となるのである。気孔率は高ければ高いほど出力を向上させるためには望ましいが、セル組立における短絡を考慮すると、 $50\sim 80\%$ が好適である。ここで、セパレータの気孔率を、 $\{1 - (\text{セパレータ重量} / \text{セパレータ素材密度}) / (\text{セパレータ見かけ体積})\}$ の比を百分率に換算して得られるものと定義する。例えば、サイズが $10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 50\text{ }\mu\text{m}$ で重量が 0.27 g のセルローズ系セパレータの場合、セルローズの密度は 1.2 g/cc 、セパレータ見かけ体積は 0.5 cc であるので、上式に代入すると、 $\{1 - (0.27 / 1.2) / 0.5\} = 0.55$ となり、気孔率は 55% となる。

第二の理由は、セパレータに多くの電解液を保持しなければならないことである。リチウムイオン二次電池は充電時には見かけ上正極から負極へリチウムイオンが移動し、放電時には逆に負極から正極へ移動する。すなわち電解液中のイオン濃度は変化しないため、セパレータ中に保持する電解液は少量でも出力特性に影響は少ないのであるが、本発明の有機電解質キャパシタは充電時には正極にはアニオンが、負極には

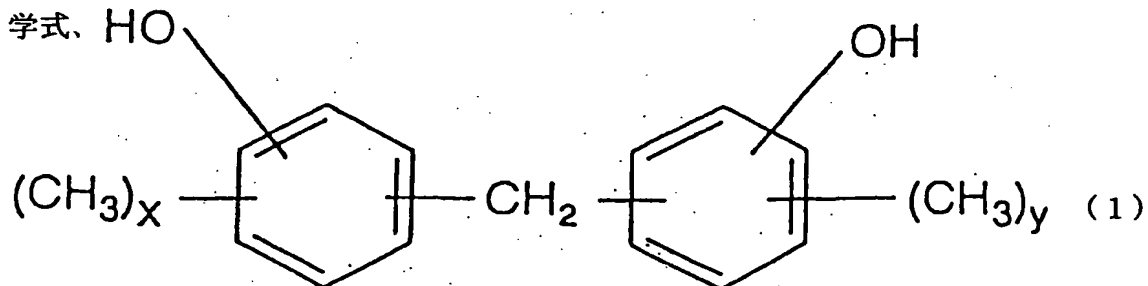
リチウムイオンがそれぞれ吸蔵されるため電解液中のイオン濃度は減少し内部抵抗が上昇することもある。そのため高い出力特性を得るためにはできるだけ多くの電解液を必要とするのである。

多くの電解液を保持するためにセパレータを厚くすれば電極間距離が広がり内部抵抗が上昇する上に、単体積あたりの活物質の充填量が減少し容量が低下してしまうが、薄くして気孔率を高くすることにより容量を低下させることなく多くの電解液を保持することができるのである。

また、本発明の有機電解質キャパシタの負極にPASを用いた場合、サイクル特性、出力特性が向上する。PASはアモルファス構造を有することから、リチウムイオンの挿入・脱離に対して膨潤・収縮といった構造変化がないためサイクル特性に優れ、またリチウムイオンの挿入・脱離に対して等方的な分子構造（高次構造）であるため急速充電、急速放電にも優れた特性を有することから負極材として好適である。

本発明のキャパシタは正極、負極のリチウムイオンの吸蔵能力や、セル内の総リチウムイオン量の多さによって容量が決まる二次電池とは異なり、正極、負極の種類や担持したリチウムイオン量とそれぞれの電位のバランスで特性が決定されるので、二次電池よりも設計のバリエーションが広いことも特徴のひとつである。

上記芳香族系縮合ポリマーとは、芳香族炭化水素化合物とアルデヒド類との縮合物である。芳香族炭化水素化合物としては、例えばフェノール、クレゾール、キシレノール等の如き、いわゆるフェノール類を好適に用いることができる。例えば、下記化学式、



(ここで、x及びyはそれぞれ独立に、0、1または2である)

で表されるメチレン・ビスフェノール類であることができ、あるいはヒドロキシ・ビフェニル類、ヒドロキシナフタレン類であることもできる。これらの中でも、実用的にはフェノール類、特にフェノールが好適である。

また、上記芳香族系縮合ポリマーとしては、上記のフェノール性水酸基を有する芳香族炭化水素化合物の1部をフェノール性水酸基を有さない芳香族炭化水素化合物、例えばキシレン、トルエン、アニリン等で置換した変成芳香族系縮合ポリマー、例えばフェノールとキシレンとホルムアルデヒドとの縮合物を用いることもできる。更に、メラミン、尿素で置換した変成芳香族系ポリマーを用いることもでき、フラン樹脂も好適である。

上記アルデヒドとしては、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、フルフラール等のアルデヒドを使用することができ、これらの中でもホルムアルデヒドが好適である。また、フェノールホルムアルデヒド縮合物としては、ノボラック型またはレゾール型あるいはこれらの混合物のいずれであってもよい。

上記不溶不融性基体は、上記芳香族系ポリマーを熱処理することにより得られるものであり、特公平1-44212号公報、特公平3-24024号公報等に記載されているポリアセン系骨格構造を有する不溶不融性基体は、すべて用いることができる。

本発明に用いる不溶不融性基体は、例えば次のようにして製造することもできる。すなわち、上記芳香族系縮合ポリマーを、非酸化性雰囲気下（真空も含む）中で400～800°Cの適当な温度まで徐々に加熱することにより、水素原子／炭素原子の原子比（以下H／Cと記す）が0.5～0.05、好ましくは0.35～0.10の不溶不融性基体を得ることができる。

また、特公平3-24024号公報等に記載されている方法で、600m²/g以上のBET法による比表面積を有する不溶不融性基体を得ることもできる。例えば、芳香族系縮合ポリマーの初期縮合物と無機塩、例えば塩化亜鉛を含む溶液を調製し、該溶液を加熱して型内で硬化する。

かくして得られた硬化体を、非酸化性雰囲気下（真空も含む）中で、350～800°Cの温度まで、好ましくは400～750°Cの適当な温度まで徐々に加熱した後、水あるいは希塩酸等によって十分に洗浄することにより、上記H／Cを有し、かつ例えば600m²/g以上のBET法による比表面積を有する不溶不融性基体を得ることもできる。

本発明に用いる不溶不融性基体は、X線回折（CuK α ）によれば、メイン・ピー

クの位置は 2θ で表して 24° 以下に存在し、また該メイン・ピークの他に $41\sim 46^\circ$ の間にブロードな他のピークが存在するものである。すなわち、上記不溶不融性基体は、芳香族系多環構造が適度に発達したポリアセン系骨格構造を有し、かつアモルファス構造をとると示唆され、リチウムイオンを安定にドーピングすることができることから、電池用活物質として有用である。

本発明の有機電解質キャパシタにおける負極は、上記のPAS等の負極活物質からなり、粉末状、粒状、短繊維状等の成形しやすい形状にある負極活物質をバインダーで成形したものとすることが好ましい。このバインダーとしては、例えばSBR等のゴム系バインダーやポリ四フッ化エチレン、ポリフッ化ビニリデン等の含フッ素系樹脂、ポリプロピレン、ポリエチレン等の熱可塑性樹脂を用いることができ、これらの中でもフッ素系バインダーを用いることが好ましい。特に、フッ素原子／炭素原子の原子比（以下、 F/C と記す）が 1.5 未満 0.75 以上であるフッ素系バインダーを用いることが好ましく、 1.3 未満 0.75 以上のフッ素系バインダーを用いることが更に好ましい。

上記フッ素系バインダーとしては、例えばポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデンー3フッ化エチレン共重合体、エチレンー4フッ化エチレン共重合体、プロピレンー4フッ化エチレン共重合体等が挙げられ、更に主鎖の水素をアルキル基で置換した含フッ素系ポリマーも用いることができる。

上記ポリフッ化ビニリデンの場合、 F/C は 1 であり、フッ化ビニリデンー3フッ化エチレン共重合体の場合、フッ化ビニリデンのモル分率が 50% のとき、 80% のとき、それぞれ F/C は 1.25 、 1.1 となる。更に、プロピレンー4フッ化エチレン共重合体の場合、プロピレンのモル分率が 50% のとき、 F/C は 0.75 となる。これらの中でも、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデンのモル分率が 50% 以上のフッ化ビニリデンー3フッ化エチレン共重合体が好ましく、実用的にはポリフッ化ビニリデンが好ましく用いられる。

これらのバインダーを用いた場合、PASの有するリチウムのドーブ能（容量）を充分に利用することができる。

また、本発明の有機電解質電池における負極は、上記負極活物質に、必要に応じて

アセチレンブラック、グラファイト、金属粉末等の導電材を適宜加えてもよい。

本発明の有機電解質キャパシタにおける正極は、上記正極活物質に、必要に応じて導電材、バインダー等を加え成形したものであり、導電材、バインダーの種類、組成等は、適宜設定することができる。

上記導電材としては、例えば活性炭、カーボンブラック、アセチレンブラック、黒鉛等の炭素系のものを好適に用いることができる。この導電材の混合比は、上記活物質の電気伝導度、電極形状等により異なるが、活物質に対して2～40%の割合で加えることが適当である。

また、上記バインダーは、本発明の有機電解質キャパシタにおいて用いる後述の電解液に不溶のものであればよく、例えばSBR等のゴム系バインダーやポリ四フッ化エチレン、ポリフッ化ビニリデン等の含フッ素系樹脂、ポリプロピレン、ポリエチレン等の熱可塑性樹脂を好ましく用いることができる。そして、その混合比は、上記活物質に対して20%以下とすることが好ましい。

本発明の有機電解質キャパシタにおける正極集電体及び負極集電体は、特に限定されないが、それぞれに表裏面を貫通する孔を備えているものが好適であり、例えばエキスパンドメタル、パンチングメタル、網、発泡体等を挙げることができる。この貫通孔の形態、数等は特に限定されず、後述する電解液中のリチウムイオンが電極集電体に途断されることなく電極の表裏間を移動できるように、適宜設定することができる。

この電極集電体の気孔率を、 $\{1 - (\text{集電体重量} / \text{集電体真比重}) / (\text{集電体見かけ体積})\}$ の比を百分率に換算して得られるものと定義する。この気孔率が高い場合、負極にリチウムイオンを担持させる時間が短く、ムラも生じにくく望ましいが、その開口部に活物質に保持させることが困難であり、また、電極の強度が弱いため電極作成歩留まりが低下してしまう。更に、開口部、特にエッジの活物質は脱落を起こしやすく、電池の内部短絡を引き起こす要因となる。

一方、気孔率が低い場合、負極にリチウムイオンを担持させるまでに時間がかかるものの、電極の強度が強く、活物質の脱落も起こりにくいため電極歩留まりも高くなる。集電体の気孔率や孔径は電池の構造（積層タイプや捲回タイプなど）や生産性を

考慮し、適宜選定することが望ましい。

また、電極集電体の材質としては、一般にリチウム系電池に提案されている種々の材質を用いることができ、正極集電体にはアルミニウム、ステンレス等、負極集電体にはステンレス、銅、ニッケル等をそれぞれ用いることができる。

本発明の請求項 3 に係る有機電解質キャパシタにおいて、セル内に配置されたりチウム金属との電気化学的接触により担持する場合のリチウム金属とは、リチウム金属あるいはリチウム-アルミニウム合金のように、少なくともリチウム原子を含有し、リチウムイオンを供給することのできる活物質をいう。

図面の簡単な説明

第 1 図は、本発明に係るセル内の電極配置の第 1 の例を示す説明図である。第 2 図は、本発明に係るセル内の電極配置の第 2 の例を示す説明図である。第 3 図は、本発明に係るセル内の電極配置の第 3 の例を示す説明図である。第 4 図は、本発明に係るセル内の電極配置の第 4 の例を示す説明図である。第 5 図は、本発明に係るセル内の電極配置の第 5 の例を示す説明図である。第 6 図は、本発明に係る正極、負極、セパレータの捲回物を巻き止めするテープの一例 (A) および配置するリチウム金属の一例 (B) を示す説明図である。すなわち (A) は、捲回した本発明のキャパシタを細孔のあるテープで止めた状態を示し、(B) は捲回前の各部分の状態を示す。

図中の符号はそれぞれ、1 が正極、2 が負極、1' が集電体 (正極)、2' が集電体 (負極)、1'' が正極端子、2'' が負極端子、3 がセパレーター、4 がリチウム金属、4' が集電体 (リチウム金属)、4'' がリチウム端子、5 が導線、5' が導線、6 が捲回物、7 が巻き止め用多孔質テープを示す。

発明を実施するための最良の形態

本発明をより詳細に説述するために、図面を参照しながら説明する。第 1 図～第 6 図は、本発明の有機電解質キャパシタにおいて、セル内にリチウムを配置し、複数組の正極板、セパレーター、負極板を順次積層してなるタイプのキャパシタの実施形態をそれぞれ示している。

第1図は、上記タイプのキャパシタのケース内における電極配置の一例を示している。この図に示すように、負極集電体（2'）の両面に成形された負極（2）と、ステンレスメッシュ、銅エキスパンドメタル等のリチウム金属集電体（4'）に圧着されたリチウム金属（4）とが導線（5）により接続されており、リチウム金属（4）は、積層ユニットの下部に配置されている。

負極集電体（2'）とリチウム金属集電体（4）は直接溶接することもできる。また、正極集電体（1'）の両面に成形された正極（1）と上記負極（2）とは、セパレーター（3）を介し積層されている。

このセパレーター（3）は、電解液あるいは電極活物質等に対して耐久性のある連通気孔を有する電子伝導性のない多孔体等からなり、通常はガラス繊維、ポリエチレンあるいはポリプロピレン等からなる布、不織布あるいは多孔体が用いられる。セパレーター（3）の厚みは、キャパシタの内部抵抗を小さくするために薄い方が好ましいが、電解液の保持量、流通性、強度等を勘案して適宜設定することができる。

そして、セパレーター（3）には電解液が含浸されており、該電解液には、正極および負極に担持されうるイオンを生成しうる後述の化合物が非プロトン性有機溶媒に溶解されている。電解液は、通常液状であってセパレーター（3）に含浸されるが、セパレーター（3）を用いない場合等には、漏液を防止するためゲル状または固体状にして用いることもできる。上記負極集電体（2'）及び正極集電体（1'）は、それぞれが表裏面を貫通する孔（図示せず）を備えており、それぞれにセルの負極端子及び正極端子に接続されている。

第2図は、上記キャパシタのケース内における電極配置の他の例を示している。このキャパシタにおいては、リチウム金属集電体（4'）に圧着されたリチウム金属（4）を、積層ユニットの上部及び下部にそれぞれ配置している。

また、第3図に示す他の例では、リチウム金属（4）を積層ユニットの真中に配置している。このように、積層タイプの電極配置においては、リチウム金属（4）の配置位置を上記の例のように適宜変更することができる。

第4図～第5図は、本発明の実施形態として、円筒型キャパシタ等に用いる巻き込み型構造をとるキャパシタの電極配置の例を示している。これらの電極配置において、

正極（１）及び負極（２）は、それぞれ集電体上に成形されている（図面においては、集電体は省略されている）。

第４図は、最外周の負極集電体（２'）上にリチウム金属（４）をはり付けた（図においては、貼り付けた部分にリチウム金属（４）のみをあらわしている）例であり、第５図は、巻き込み型構造の中心に円柱状のリチウム金属（４）を配置した例である。

第６図は正極（アルミニウム製の正極端子（１'）を表示）と負極（ニッケル製の負極端子（２'）を表示）をセパレータ（３）を介して捲回した捲回物（６）の最外周を気孔率４０％のポリプロピレン製粘着テープ（７）にて巻き止めた実施形態の例を示している。テープの気孔率はリチウムの担持させる速度や巻き止めに必要な強度を考慮し選択しなければならない。

これらの例においては、負極とリチウムとを、ニッケル、銅、ステンレス等の導電物質を介し、あるいは負極集電体上にリチウムをはり付けることにより接触させているが、本発明の有機電解質キャパシタは、特にこの構造に限定されるものではなく、例えばリチウムを直接負極上にはり付けることにより接触させてもよく、また外装ケースが負極の場合、ケース（アルミニウム以外の材質）にリチウム金属を直接はり付けるようにしてもよい。すなわち、ここで必要なことは、セル組立て時、電解液を注入した際に、すべての負極とリチウム金属が電気化学的接触し、電解液を介してリチウムイオンが負極活物質に担持されるように配置することである。

リチウム金属集電体としてステンレスメッシュ等の導電性多孔体を用い、この導電性多孔体の気孔部にリチウム金属の８０％以上を充填して配置することにより、リチウムイオンが担持されても、リチウム金属の消失による電極間に生じる隙間が少なくなり、リチウムイオンが負極活物質にスムーズに担持されることとなる。

一方、リチウム金属を負極板の断面方向に配置し、セル内にて負極とリチウム金属とを電気化学的接触させて負極活物質にリチウムイオンを担持させることも可能であるが、この場合電極の幅が長いと電極内でのドーブむらが大きくなるので、セル構成、電極サイズ等を考慮し配置するリチウム金属の位置を選択しなければならない。

本発明に係る有機電解質キャパシタにおいては、負極に担持させるリチウム金属を特定位置に局所的に配置することにより、セル設計上の自由度及び量産性の向上を可

能とするとともに、優れた充放電特性を有するものとしている。

この有機電解質キャパシタにおいて、負極に担持されるリチウムイオン量は、使用する負極材、有機電解質キャパシタに求める特性により都度決定することができる。

本発明に係る有機電解質キャパシタのセル形状としては、円筒型、角形、フィルム型等が挙げられ、その形状は特に限定されない。

産業上の利用可能性

本発明の有機電解質キャパシタは、正極、負極に同じ活物質（主に活性炭）をほぼ同量用いた従来構成のキャパシタに対し1.3倍以上の静電容量を有しており、安全性の高い製造の容易なキャパシタであり、電気アイロン、電動歯ブラシ、シェーバー等の家電やウォークマン、小型携帯ラジオ、デジタルカメラ等のポータブル機器のメイン電源や電気自動車用途等高容量用途に使用が可能である。

[実施例]

実施例1～6、比較例1～4

（負極の製造法）

厚さ0.5mmのフェノール樹脂成形板をシリコニット電気炉中に入れ、窒素雰囲気下で500℃まで50℃/時間の速度で、更に10℃/時間の速度で650℃まで昇温し、熱処理し、PASを合成した。かくして得られたPAS板をディスクミルで粉砕することにより、PAS粉体を得た。このPAS粉体のH/C比は0.22であった。

次に、上記PAS粉体100重量部と、ポリフッ化ビニリデン粉末10重量部をN-メチルピロリドン120重量部に溶解した溶液とを十分に混合することによりスラリーを得た。該スラリーを厚さ18μmの銅箔片面に固形分にして約7mg/cm²程度になるよう塗工し、乾燥、プレス後PAS負極を得た。

（正極1の製造法）

水溶性レゾール（約60%濃度）/塩化亜鉛/水を重量比で10/25/4の割合で混合した水溶液を100mm×100mm×2mmの型に流し込みその上にガラス板を被せ水分が蒸発しない様にした後、約100℃の温度で1時間加熱して硬化させ

た。

該フェノール樹脂をシリコニット電気炉中に入れ窒素気流下で40℃/時間の速度で昇温して、600℃まで熱処理を行った。次に該熱処理物を希塩酸で洗った後、水洗し、その後、乾燥することによって板状のPASを得た。かくして得られたPASをナイロンボールミルで粉砕しPAS粉末を得た。該粉末のBET法による比表面積値は1900m²/gであり、元素分析により、そのH/Cは0.21であった。

上記PAS粉末100重量部とポリフッ化ビニリデン粉末10重量部をN-メチルピロリドン100重量部に溶解した溶液とを十分に混合することによりスラリーを得た。該スラリーをカーボン系導電塗料をコーティングした厚さ20μmのアルミニウム箔片面に固形分にして約7mg/cm²程度になるよう塗工し、乾燥、プレス後正極1を得た。

(正極2の製造法)

厚さ0.5mmのフェノール樹脂成形板をシリコニット電気炉中に入れ、窒素雰囲気下で500℃まで50℃/時間の速度で、更に10℃/時間の速度で650℃まで昇温し、熱処理し、PASを合成した。このPASを水蒸気により賦活した後ナイロンボールミルで粉砕しPAS粉末を得た。該粉末のBET法による比表面積値は1500m²/gであり、元素分析により、そのH/Cは0.10であった。

上記PAS粉末100重量部とポリフッ化ビニリデン粉末10重量部をN-メチルピロリドン100重量部に溶解した溶液とを十分に混合することによりスラリーを得た。該スラリーをカーボン系導電塗料をコーティングした厚さ20μmのアルミニウム箔片面に固形分にして約7mg/cm²程度になるよう塗工し、乾燥、プレス後正極2を得た。

(正極3の製造法)

市販の比表面積が2000m²/g活性炭粉末100重量部とポリフッ化ビニリデン粉末10重量部をN-メチルピロリドン100重量部に溶解した溶液とを十分に混合することによりスラリーを得た。該スラリーをカーボン系導電塗料をコーティングした厚さ20μmのアルミニウム箔片面に固形分にして約7mg/cm²程度になるよう塗工し、乾燥、プレス後正極3を得た。

(正極 4 の製造法)

市販のKOHによるアルカリ賦活処理を施した比表面積が $2000\text{ m}^2/\text{g}$ 活性炭粉末 100 重量部とポリフッ化ビニリデン粉末 10 重量部をN-メチルピロリドン 100 重量部に溶解した溶液とを十分に混合することによりスラリーを得た。該スラリーをカーボン系導電塗料をコーティングした厚さ $20\text{ }\mu\text{m}$ のアルミニウム箔片面に固形分にして約 $7\text{ mg}/\text{cm}^2$ 程度になるよう塗工し、乾燥、プレス後正極 4 を得た。

(従来のキャパシタ構成による単位重量当たりの静電容量測定)

上記正極 1～4 を $1.5 \times 2.0\text{ cm}^2$ サイズに3枚切り出し、一枚を正極、もう一枚を負極と参照極とした。正極、負極を厚さ $50\text{ }\mu\text{m}$ の紙製不織布をセパレーターとして介しキャパシタの模擬セルを組んだ。正極電解液としては、プロピレンカーボネートに、 $1\text{ mol}/\text{l}$ の濃度にトリエチルメチルアンモニウム・テトラフルオロボレート (TEMA・BF₄) を溶解した溶液を用いた。

充電電流 10 mA にて 2.5 V まで充電しその後定電圧充電を行い、総充電時間1時間の後、 1 mA にて 0 V まで放電を行った。 $2.0\text{ V} \sim 1.5\text{ V}$ 間の放電時間よりセルの単位重量当たりの静電容量を求めた。また、参照極と正極の電位差より同様に正極の単位重量当たりの静電容量も求めた。結果を表 1 に示す。

表 1

	正極 1	正極 2	正極 3	正極 4
セルの単位重量当たりの静電容量 (F/g)	34	21	14	39
正極の単位重量当たりの静電容量 (F/g)	143	85	62	158

(負極の単位重量当たりの静電容量測定)

上記負極を $1.5 \times 2.0\text{ cm}^2$ サイズに4枚切り出し、評価用負極とした。負極と対極として $1.5 \times 2.0\text{ cm}^2$ サイズ、厚み $200\text{ }\mu\text{m}$ のリチウム金属を厚さ $50\text{ }\mu\text{m}$ のポリエチレン製不織布をセパレーターとして介し模擬セルを組んだ。参照極としてリチウム金属を用いた。電解液としては、プロピレンカーボネートに、 $1\text{ mol}/\text{l}$ の濃度にLiPF₆ を溶解した溶液を用いた。

充電電流 1 mA にて負極活物質重量に対して 280 mAh/g 、 350 mAh/g 、

400mAh/g、500mAh/g分のリチウムをそれぞれ負極に担持し、その後1mAにて1.5Vまで放電を行った。放電開始後1分後の負極の電位から0.2V電位変化する間の放電時間より負極の単位重量当たりの静電容量を求めた。結果を表2に示す。

表2

充電量 (mAh/g)	280	350	400	500
負極の単位重量当たりの静電容量 (F/g)	302	455	653	748

ここでの充電量は負極に流れた充電電流の積算値を負極活物質重量にて割った値であり、単位はmAh/gである。

(本発明セルの単位重量当たりの静電容量測定)

上記正極および負極において、単位面積当たりの塗工量を変えて電極の厚みを変化させることにより活物質重量の異なる正極および負極を作製した。作製した電極の1.5×2.0cm²サイズにおける活物質重量を表3～7に示す。

表3

正極1	正極1-1	正極1-2	正極1-3	正極1-4
活物質重量 (g)	0.014	0.018	0.022	0.026

表4

正極2	正極2-1	正極2-2
活物質重量 (g)	0.014	0.032

表5

正極3	正極3-1
活物質重量 (g)	0.028

表6

正極4	正極4-1
活物質重量 (g)	0.028

表 7

負極	負極 1	負極 2	負極 3	負極 4	負極 5	負極 6
活物質重量 (g)	0. 0 0 8	0. 0 1 2	0. 0 1 4	0. 0 1 8	0. 0 2 2	0. 0 2 6

上表の 8 種類の正極と 6 種類の負極を組合せて、厚さ $50\ \mu\text{m}$ のポリエチレン製不織布をセパレーターとして介しキャパシタの模擬セルを組んだ。電解液としては、プロピレンカーボネートに、1 モル/l の濃度に LiPF_6 を溶解した溶液を用いた。

ここで用いた負極は上述の負極単位重量当たりの静電容量測定と同じセルにてあらかじめ電気化学的手法により所定量のリチウムを予備充電している。

充電電流 $10\ \text{mA}$ にて $3.3\ \text{V}$ まで充電しその後定電圧充電を行い、総充電時間 1 時間の後、 $1\ \text{mA}$ にて $2\ \text{V}$ まで放電を行った。 $3.0\ \text{V} \sim 2.5\ \text{V}$ 間の放電時間よりセルの単位重量当たりの静電容量を求めた。正極と負極の組合せおよび用いた正極、負極の単位重量当たりの静電容量、セルの単位重量当たりの静電容量および、用いている正極を従来のキャパシタ構成にて試作した際に得られる単位重量当たりの静電容量との比を表 8 に示す。

表 8

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
正極 No.	1-4	1-4	1-3	2-2	4-1	3-1	2-1	4-1	1-1	1-2
C+	143	143	143	85	158	62	85	158	143	143
W+	0.026	0.026	0.022	0.032	0.028	0.028	0.014	0.028	0.014	0.018
負極 No.	3	3	4	1	2	2	6	2	6	5
C-	748	455	653	653	653	748	653	302	653	302
W-	0.014	0.014	0.018	0.004	0.012	0.012	0.026	0.012	0.026	0.022
C-/C+	5.23	3.18	4.57	7.68	4.13	12.1	7.68	1.91	4.57	2.11
W+/W-	1.86	1.86	1.22	4.00	2.33	2.33	0.54	2.33	0.54	0.82
C	60.9	54.2	54.9	39.2	63.0	33.2	23.5	46.1	37.7	41.0
C/C'	1.79	1.59	1.61	1.87	1.62	2.37	1.12	1.18	1.11	1.21

$C+$: 正極活物質の単位重量当たりの静電容量 (F/g)

$W+$: 正極の活物質質量 (g)

$C-$: 負極活物質の単位重量当たりの静電容量 (F/g)

$W-$: 負極の活物質質量 (g)

$C-/C+$: 負極活物質の単位重量当たりの静電容量と正極活物質の単位重量当たりの静電容量の比

$W+/W-$: 正極の活物質と負極の活物質の重量比

C : セルの単位重量当たりの静電容量 (F/g)

C/C' : セルの単位重量当たりの静電容量と従来の電気二重層キャパシタ設計による単位重量当たりの静電容量の比

表8に示すとおり、本発明のセルでは従来構成のキャパシタに比較して高い単位重量当たりの静電容量が得られた。

実施例7

(負極へのリチウムイオンの担持方法)

セル内で負極とリチウム金属を短絡させることによりリチウムイオンを負極に担持させる方法を用いた。セル内に配置されたリチウム金属が全量イオン化したとすると、負極に担持されるリチウムイオンの量は負極活物質重量を $W-$ (g)、リチウム金属の面積を S_{Li} (cm^2)、厚みを T_{Li} (cm) とすると次式で表される。リチウム金属の原子量が6.941、比重が0.534 g/cc であるので、

$$\text{担持量 (mAh/g)} = (S_{Li} \times T_{Li} \times 0.534) / 6.941 \times 96500 / 3.6 / W-$$

以下セル内で負極とリチウム金属を短絡させて担持させる場合は、リチウム金属の必要量はこの式より求めた。

(負極の製造法)

上記実施例の負極と同様のスラリーを厚さ40 μm (気孔率50%)の銅エキスパンドメタル両面に成形し、プレス後200 μm のPAS負極を得た。

(正極の製造法)

上記実施例の正極2と同様のスラリーをカーボン系導電塗料をコーティングした厚さ40 μm (気孔率50%)のアルミニウムエキスパンドメタル両面に成形し、プレス後380 μm のPAS正極を得た。

(セルの作成)

PAS正極（巾5.4×長さ29.0 cm²）及びPAS負極（巾5.6×長さ31.0 cm²）を用い、厚さ25 μmのポリエチレンセパレーターを用いて、円筒型キャパシタを7本組んだ。正極活物質重量は負極活物質重量の1.6倍である。リチウム金属箔（200 μm、5.6×4.9 cm²）を負極集電体に圧着したものをを用い、第4図のように、負極、正極と対向するように配置して巻き取り円筒型キャパシタとした。電解液としては、プロピレンカーボネートに、1モル/lの濃度にLiPF₆を溶解した溶液を用いた。7日間室温にて放置後1本を分解したところ、リチウム金属は完全に無くなっていたことから、負極活物質の単位重量あたりに650 F/gの静電容量を得るためのリチウムが予備充電されたと判断した。負極活物質と正極活物質の単位重量あたりの静電容量比は7.65となる。

(セル特性の評価)

上記残りセル6本のうち3本に、それぞれ1000 mAの定電流でセル電圧が3.3 Vになるまで充電し、その後3.3 Vの定電圧を印加する定電流一定電圧充電を1時間行った。次いで、100 mAの定電流でセル電圧が1.6 Vになるまで放電した。この3.3 V－1.6 Vのサイクルを繰り返し、3回目の放電においてセル容量を評価したところ、90 mAhであった（3本の平均値）。

次に放電電流を180 mA（2 C）、450 mA（5 C）、900 mA（10 C）、4500 mA（50 C）と変化させて容量を測定した。結果を表9に示す。このキャパシタのエネルギー密度と出力密度は15 Wh/l、600 W/lであった。

更にサイクルを100サイクル行い、セル容量を評価したところ90 mAhであった。

また、残り3本に、それぞれ1000 mAの定電流でセル電圧が3.6 Vになるまで充電し、その後3.6 Vの定電圧を印加する定電流一定電圧充電を1時間行った。次いで、100 mAの定電流でセル電圧が1.6 Vになるまで放電した。この3.6 V－1.6 Vのサイクルを繰り返し、3回目の放電においてセル容量を評価したところ、100 mAhであった（3本の平均値）。

次に放電電流を200 mA（2 C）、500 mA（5 C）、1000 mA（10 C）、

5000 mA (50 C) と変化させて容量を測定した。結果を表 10 に示す。このキャパシタのエネルギー密度と出力密度は 16 Wh/l、700 W/l であった。

更にサイクルを 100 サイクル行い、セル容量を評価したところ 98 mAh であった。

表 9 各放電電流におけるセル容量 (単位: mAh)

サンプル No.	放電電流			
	2C (180mA)	5C (450mA)	10C (900mA)	50C (4500mA)
1	88	80	72	38
2	88	79	72	37
3	89	80	73	38
平均 (n=3)	88	80	72	38

表 10

各放電電流におけるセル容量 (単位: mAh)

サンプル No.	放電電流			
	2C (200mA)	5C (500mA)	10C (1000mA)	50C (5000mA)
4	98	88	80	43
5	96	87	78	44
6	96	87	79	42
平均 (n=3)	97	87	79	43

比較例 5

実施例 8 の正極と同様のスラリーをカーボン系導電性塗料をコーティングした 20 μ m のアルミ箔両面に成形し、プレス後 200 μ m の PAS 正極および PAS 負極を得た。

PAS 正極 (巾 5.4 \times 長さ 38.0 cm^2) 及び PAS 負極 (巾 5.6 \times 長さ 40.0 cm^2) を用い、厚さ 50 μ m の紙製不織布セパレーターを用いて、円筒型セルを 6 本組んだ。正極活物質重量は負極活物質重量の 0.92 倍でありほぼ同量である。また同じ活物質を用いているので負極と正極の静電容量比は 1 であり、従来構成のキャパシタと同様の構成である。電解液としては、プロピレンカーボネートに、1.5 モル/l の濃度に TEMABF₄ (トリエチルメチルアンモニウム テトラフルオ

ロボレート) を溶解した溶液を用いた。

上記セル6本のうち3本に、それぞれ1000mAの定電流でセル電圧が2.5Vになるまで充電し、その後2.5Vの定電圧を印加する定電流一定電圧充電を1時間行った。次いで、100mAの定電流でセル電圧が1.0Vになるまで放電した。この2.5V-1.0Vのサイクルを繰り返し、3回目の放電においてセル容量を評価したところ、50mAhであった(3本の平均値)。このキャパシタのエネルギー密度と出力密度は5.3Wh/lであり、10Wh/l以下であった。

更に放電電流100mAにてサイクルを100サイクル行い、セル容量を評価したところ50mAhであった。

また、残り3本に、それぞれ1000mAの定電流でセル電圧が3.3Vになるまで充電し、その後3.3Vの定電圧を印加する定電流一定電圧充電を1時間行った。

次いで、100mAの定電流でセル電圧が1.6Vになるまで放電した。この3.3V-1.6Vのサイクルを繰り返し、3回目の放電においてセル容量を評価したところ、55mAhであった(3本の平均値)。このキャパシタのエネルギー密度と出力密度は7.2Wh/lであり、10Wh/l以下であった。

更に放電電流100mAにてサイクルを100サイクル行い、セル容量を評価したところ25mAhであった。

比較例5のように通常の電気二重層キャパシタと同様の構成では、実施例7に比較して容量が小さい。また、2.5Vサイクルでは容量劣化は見られないものの、3.3Vサイクルでは容量が大きく低下する結果となった。

実施例8

実施例7と同様の厚さ200 μ mのPAS負極と、厚さ380 μ mのPAS正極をそれぞれ、5.0 \times 7.0cm²にカットし、厚さ25 μ mのポリプロピレンセパレータ用いて、第2図に示した正極、セパレーター、負極を積層した(正極5枚)セルを7個組んだ。外側の2枚の負極は、両面に成形された上記負極の片側をはがすことにより得た厚さ120 μ mのものをを用いた。正極活物質重量は負極活物質重量の1.7倍である。リチウム金属としては、リチウム金属箔(80 μ m、5.0 \times 7.0cm²)を厚さ80 μ mのステンレス網に圧着したものをを用い、負極と対向するように

電極積層ユニットの上下に2枚配置した。負極（片面2枚、両面4枚）とリチウムを圧着したステンレス網はそれぞれ溶接し、接触させた。

7日間室温にて放置後1個を分解したところ、リチウム金属は完全に無くなっていたことから、負極活物質の単位重量あたりに650F/gの静電容量を得るためのリチウムが予備充電されたと判断した。負極活物質と正極活物質の単位重量あたりの静電容量比は7.65となる。。

上記残りセル6個のうち3個に、それぞれ1000mAの定電流でセル電圧が3.3Vになるまで充電し、その後3.3Vの定電圧を印加する定電流一定電圧充電を1時間行った。次いで、100mAの定電流でセル電圧が1.6Vになるまで放電した。この3.3V-1.6Vのサイクルを繰り返し、3回目の放電においてセル容量を評価したところ、90mAhであった（3個の平均値）。

次に放電電流を180mA（2C）、450mA（5C）、900mA（10C）、4500mA（50C）と変化させて容量を測定した。結果を表11に示す。このキャパシタのエネルギー密度と出力密度は15Wh/l、600W/lであった。

更にサイクルを100サイクル行い、セル容量を評価したところ90mAhであった。

また、残り3個に、それぞれ1000mAの定電流でセル電圧が3.6Vになるまで充電し、その後3.6Vの定電圧を印加する定電流一定電圧充電を1時間行った。次いで、100mAの定電流でセル電圧が1.6Vになるまで放電した。この3.6V-1.6Vのサイクルを繰り返し、3回目の放電においてセル容量を評価したところ、100mAhであった（3個の平均値）。

次に放電電流を200mA（2C）、500mA（5C）、1000mA（10C）、5000mA（50C）と変化させて容量を測定した。結果を表12に示す。このキャパシタのエネルギー密度と出力密度は16Wh/l、700W/lであった。

更にサイクルを100サイクル行い、セル容量を評価したところ98mAhであった。

表 1 1

各放電電流におけるセル容量 (単位: mAh)

サンプル No.	放電電流			
	2C (180mA)	5C (450mA)	10C (900mA)	50C (4500mA)
1	8 8	7 6	6 9	3 5
2	8 7	7 6	6 8	3 4
3	8 8	7 4	6 8	3 4
平均 (n=3)	8 8	7 5	6 8	3 4

表 1 2

各放電電流におけるセル容量 (単位: mAh)

サンプル No.	放電電流			
	2C (200mA)	5C (500mA)	10C (1000mA)	50C (5000mA)
4	9 8	8 5	7 6	3 8
5	9 8	8 4	7 8	3 9
6	9 8	8 4	7 8	3 9
平均 (n=3)	9 8	8 4	7 7	3 9

比較例 6

負極にリチウムを担持させない事以外は実施例 7 と同様にセルを 6 本組んだ。

上記電池 6 本のうち 3 本に、それぞれ 1 0 0 0 mA の定電流でセル電圧が 3. 3 V になるまで充電し、その後 3. 3 V の定電圧を印加する定電流-定電圧充電を 1 時間行った。次いで、1 0 0 mA の定電流でセル電圧が 1. 6 V になるまで放電した。この 3. 3 V-1. 6 V のサイクルを繰り返し、3 回目の放電においてセル容量を評価したところ、3 0 mA h であった (3 本の平均値)。このキャパシタのエネルギー密度は 4. 5 Wh/l であり、1 0 Wh/l 以下であった。

更に放電電流 1 0 0 mA にてサイクルを 1 0 0 サイクル行い、セル容量を評価したところ 1 0 mA h であった。

負極にリチウムを担持させない場合には、十分な容量が得られなかった。また、サイクル劣化も大きかった。

比較例 7

正極集電体に厚さ $20\text{ }\mu\text{m}$ のアルミ箔、負極集電体に厚さ $20\text{ }\mu\text{m}$ の銅箔を用いる以外は、実施例 7 と同様にセルを 7 本組んだ（リチウムの面積は負極面積の 7.9 %）。20 日間室温にて放置後 1 個分解したところ、リチウム金属が殆ど残っていた。

上記セル 6 本のうち 3 本に、それぞれ 1000 mA の定電流で電池電圧が 3.3 V になるまで充電し、その後 3.3 V の定電圧を印加する定電流一定電圧充電を 1 時間行った。次いで、 100 mA の定電流でセル電圧が 1.6 V になるまで放電した。この $3.3\text{ V}-1.6\text{ V}$ のサイクルを繰り返し、3 回目の放電においてセル容量を評価したところ、 32 mAh であった（3 本の平均値）。このキャパシタのエネルギー密度は 4.8 Wh/l であり、 10 Wh/l 以下であった。

更に放電電流 100 mA にてサイクルを 100 サイクル行い、セル容量を評価したところ 12 mAh であった。

集電体に金属箔を用い、リチウムが負極と対向して配置した場合、リチウムが負極に担持できず、十分な容量が得られなかった。また、サイクル劣化も大きかった。

実施例 9

実施例 7 と同様の正極、負極を用い、負極片面に厚さ $32\text{ }\mu\text{m}$ 、面積が $5.6 \times 31.0\text{ cm}^2$ の金属リチウムをラミネーションさせ、厚さ $25\text{ }\mu\text{m}$ のポリエチレンセパレーターを用いて、実施例 7 と同様に円筒型セルを 7 本組んだ。リチウムの面積は負極面積の 50 % である。7 日間室温にて放置後 1 本を分解したところ、リチウム金属は完全に無くなっていた。正極、負極の活物質重量比および静電容量比は実施例 7 と同様である。

上記残りセル 6 本のうち 3 本に、それぞれ 1000 mA の定電流でセル電圧が 3.3 V になるまで充電し、その後 3.3 V の定電圧を印加する定電流一定電圧充電を 1 時間行った。次いで、 100 mA の定電流でセル電圧が 1.6 V になるまで放電した。この $3.3\text{ V}-1.6\text{ V}$ のサイクルを繰り返し、3 回目の放電においてセル容量を評価したところ、 90 mAh であり（3 本の平均値）エネルギー密度は 15 Wh/l であった。

実施例 9 に示す有機電解質キャパシタはエネルギー密度は高いものの、量産可能な

リチウム金属の下限である $33\ \mu\text{m}$ のリチウム箔を負極前面にはり付けることは、非常に困難であるため、

前記実施例 7～実施例 8 に示すリチウムの担持方法が、セル設計の自由度が大きく、工業的に好適な方法である。

実施例 10

実施例 7 において、正極集電体にカーボン系導電性塗料をコーティングせずに使用する以外は同様にセルを 7 本組んだ。7 日間室温にて放置後 1 本を分解したところ、リチウム金属は完全に無くなっていた。正極、負極の活物質重量比および静電容量比は実施例 7 と同様である。

上記残りセル 6 本のうち 3 本に、それぞれ 1000mA の定電流でセル電圧が 3.3V になるまで充電し、その後 3.3V の定電圧を印加する定電流一定電圧充電を 1 時間行った。次いで、 100mA の定電流でセル電圧が 1.6V になるまで放電した。この $3.3\text{V}-1.6\text{V}$ のサイクルを繰り返し、3 回目の放電においてセル容量を評価したところ、 85mAh であった（3 本の平均値）。

次に放電電流を 170mA (2C)、 425mA (5C)、 850mA (10C)、 4250mA (50C) と変化させて容量を測定した。結果を表 13 に示す。このキャパシタのエネルギー密度と出力密度は 1.2Wh/l 、 110W/l であった。

更にサイクルを 100 サイクル行い、セル容量を評価したところ 83mAh であった。

また、残り 3 本に、それぞれ 1000mA の定電流でセル電圧が 3.6V になるまで充電し、その後 3.6V の定電圧を印加する定電流一定電圧充電を 1 時間行った。次いで、 100mA の定電流でセル電圧が 1.6V になるまで放電した。この $3.6\text{V}-1.6\text{V}$ のサイクルを繰り返し、3 回目の放電においてセル容量を評価したところ、 95mAh であった（3 本の平均値）。

次に放電電流を 190mA (2C)、 475mA (5C)、 950mA (10C)、 4750mA (50C) と変化させて容量を測定した。結果を表 14 に示す。このキャパシタのエネルギー密度と出力密度は 1.5Wh/l 、 130W/l であった。

更にサイクルを 100 サイクル行い、セル容量を評価したところ 92mAh であった。

た。

表 1 3

各放電電流におけるセル容量 (単位 : mAh)

サンプル No.	放電電流			
	2C (170mA)	5C (425mA)	10C (850mA)	50C (4250mA)
1	8 3	7 0	5 5	0
2	8 2	7 0	5 4	0
3	8 2	6 9	5 3	0
平均 (n=3)	8 2	7 0	5 4	0

表 1 4

各放電電流におけるセル容量 (単位 : mAh)

サンプル No.	放電電流			
	2C (190mA)	5C (475mA)	10C (950mA)	50C (4750mA)
4	9 2	8 2	6 6	0
5	9 3	8 2	6 7	0
6	9 3	8 1	6 5	0
平均 (n=3)	9 3	8 2	6 6	0

本実施例のように正極集電体にカーボン系導電性塗料をコーティングしなくても、2 C 程度の放電では高いエネルギー密度が得られる。500W/1 を超える高出力特性を得るためには、実施例 7 ～ 9 と同様に、正極集電体にはカーボン系導電性塗料をコーティングすることが望ましい。

実施例 1 1

厚さ 40 μ m のアルミニウム箔の両面にカーボン系導電性塗料をグラビア印刷によりコーティングし乾燥した後に、気孔率が 50 % になるようエキスパンドメタルに加工したものを正極集電体として使用する以外は実施例 7 と同様に正極を作製した。上述の電極を用いセルを 7 本組んだ。7 日間室温にて放置後 1 本を分解したところ、リチウム金属は完全に無くなっていた。正極、負極の活物質重量比および静電容量比は実施例 7 と同様である。

上記残りセル 6 本のうち 3 本に、それぞれ 1 0 0 0 mA の定電流でセル電圧が 3. 3 V になるまで充電し、その後 3. 3 V の定電圧を印加する定電流一定電圧充電を 1 時間行った。次いで、1 0 0 mA の定電流でセル電圧が 1. 6 V になるまで放電した。この 3. 3 V－1. 6 V のサイクルを繰り返し、3 回目の放電においてセル容量を評価したところ、9 0 mA h であった（3 本の平均値）。

次に放電電流を 1 8 0 mA（2 C）、4 5 0 mA（5 C）、9 0 0 mA（1 0 C）、4 5 0 0 mA（5 0 C）と変化させて容量を測定した。結果を表 1 5 に示す。このキャパシタのエネルギー密度と出力密度は 1 5 Wh／l、6 0 0 W／l であった。

更にサイクルを 1 0 0 サイクル行い、セル容量を評価したところ 8 9 mA h であった。

また、残り 3 本に、それぞれ 1 0 0 0 mA の定電流でセル電圧が 3. 6 V になるまで充電し、その後 3. 6 V の定電圧を印加する定電流一定電圧充電を 1 時間行った。次いで、1 0 0 mA の定電流でセル電圧が 1. 6 V になるまで放電した。この 3. 6 V－1. 6 V のサイクルを繰り返し、3 回目の放電においてセル容量を評価したところ、1 0 0 mA h であった（3 本の平均値）。

次に放電電流を 2 0 0 mA（2 C）、5 0 0 mA（5 C）、1 0 0 0 mA（1 0 C）、5 0 0 0 mA（5 0 C）と変化させて容量を測定した。結果を表 1 6 に示す。このキャパシタのエネルギー密度と出力密度は 1 6 Wh／l、7 0 0 W／l であった。

更にサイクルを 1 0 0 サイクル行い、セル容量を評価したところ 9 9 mA h であった。

表 1 5

各放電電流におけるセル容量（単位：mAh）

サンプル No.	放電電流			
	2C (180mA)	5C (450mA)	10C (900mA)	50C (4500mA)
1	8 9	8 1	7 2	3 7
2	8 8	7 9	7 3	3 7
3	8 9	8 0	7 4	3 8
平均 (n=3)	8 9	8 0	7 3	3 7

表 1 6

各放電電流におけるセル容量（単位：mAh）

サンプル No.	放電電流			
	2C (200mA)	5C (500mA)	10C (1000mA)	50C (5000mA)
4	9 7	8 8	7 9	4 3
5	9 6	8 8	7 8	4 3
6	9 6	8 7	7 9	4 2
平均 (n=3)	9 6	8 8	7 9	4 3

本実施例の方法は、製造工程上簡便で自由度が高く量産には好適である。

実施例 1 2

負極集電体である銅エキスパンドメタルにカーボン系導電塗料をコーティングした以外は実施例 8 と同様にセルを 7 個組んだ。7 日間室温にて放置後 1 個を分解したところ、リチウム金属は完全に無くなっていたことから、負極活物質の単位重量あたりに 650 F/g の静電容量を得るためのリチウムが予備充電されたと判断した。正極、負極の活物質重量比および静電容量比は実施例 8 と同様である。

上記残りセル 6 個のうち 3 個に、それぞれ 1000 mA の定電流でセル電圧が 3.3 V になるまで充電し、その後 3.3 V の定電圧を印加する定電流一定電圧充電を 1 時間行った。次いで、100 mA の定電流でセル電圧が 1.6 V になるまで放電した。この 3.3 V - 1.6 V のサイクルを繰り返す、3 回目の放電においてセル容量を評価したところ、90 mAh であった（3 個の平均値）。

次に放電電流を 180 mA（2 C）、450 mA（5 C）、900 mA（10 C）、4500 mA（50 C）と変化させて容量を測定した。結果を表 17 に示す。このキャパシタのエネルギー密度と出力密度は 15 Wh/l、650 W/l であった。

更にサイクルを 100 サイクル行い、セル容量を評価したところ 90 mAh であった。

また、残り 3 個に、それぞれ 1000 mA の定電流でセル電圧が 3.6 V になるま

で充電し、その後3.6Vの定電圧を印加する定電流一定電圧充電を1時間行った。次いで、100mAの定電流でセル電圧が1.6Vになるまで放電した。この3.6V-1.6Vのサイクルを繰り返し、3回目の放電においてセル容量を評価したところ、100mAhであった（3個の平均値）。

次に放電電流を200mA（2C）、500mA（5C）、1000mA（10C）、5000mA（50C）と変化させて容量を測定した。結果を表18に示す。このキャパシタのエネルギー密度と出力密度は16Wh/l、750W/lであった。

更にサイクルを100サイクル行い、セル容量を評価したところ99mAhであった。

表17

各放電電流におけるセル容量（単位：mAh）

サンプル No.	放電電流			
	2C (180mA)	5C (450mA)	10C (900mA)	50C (4500mA)
1	89	80	72	37
2	89	80	72	38
3	90	81	73	40
平均 (n=3)	89	80	72	38

表18

各放電電流におけるセル容量（単位：mAh）

サンプル No.	放電電流			
	2C (200mA)	5C (500mA)	10C (1000mA)	50C (5000mA)
4	97	89	79	43
5	98	89	80	42
6	96	88	78	42
平均 (n=3)	97	89	79	42

実施例13

厚さ30μmの銅箔の両面にカーボン系導電性塗料をグラビア印刷によりコーティングし乾燥した後に、気孔率が50%になるようエキスパンドメタルに加工したものを負極集電体として使用する以外は実施例12と同様にセルを7本組んだ。7日間室

温にて放置後1本を分解したところ、リチウム金属は完全に無くなっていた。正極、負極の活物質重量比および静電容量比は実施例8と同様である。

上記残りセル6個のうち3個に、それぞれ1000mAの定電流でセル電圧が3.3Vになるまで充電し、その後3.3Vの定電圧を印加する定電流一定電圧充電を1時間行った。次いで、100mAの定電流でセル電圧が1.6Vになるまで放電した。この3.3V-1.6Vのサイクルを繰り返し、3回目の放電においてセル容量を評価したところ、90mAhであった(3個の平均値)。

次に放電電流を180mA(2C)、450mA(5C)、900mA(10C)、4500mA(50C)と変化させて容量を測定した。結果を表19に示す。このキャパシタのエネルギー密度と出力密度は15Wh/l、650W/lであった。

更にサイクルを100サイクル行い、セル容量を評価したところ90mAhであった。

また、残り3個に、それぞれ1000mAの定電流でセル電圧が3.6Vになるまで充電し、その後3.6Vの定電圧を印加する定電流一定電圧充電を1時間行った。次いで、100mAの定電流でセル電圧が1.6Vになるまで放電した。この3.6V-1.6Vのサイクルを繰り返し、3回目の放電においてセル容量を評価したところ、100mAhであった(3個の平均値)。

次に放電電流を200mA(2C)、500mA(5C)、1000mA(10C)、5000mA(50C)と変化させて容量を測定した。結果を表20に示す。このキャパシタのエネルギー密度と出力密度は16Wh/l、750W/lであった。

更にサイクルを100サイクル行い、セル容量を評価したところ98mAhであった。

表 1 9

各放電電流におけるセル容量 (単位: mAh)

サンプル No.	放電電流			
	2C (180mA)	5C (450mA)	10C (900mA)	50C (4500mA)
1	8 9	8 0	7 3	3 7
2	8 8	8 0	7 1	3 8
3	8 8	8 1	7 1	3 8
平均 (n=3)	8 8	8 0	7 2	3 8

表 2 0

各放電電流におけるセル容量 (単位: mAh)

サンプル No.	放電電流			
	2C (200mA)	5C (500mA)	10C (1000mA)	50C (5000mA)
4	9 7	8 8	7 7	4 1
5	9 7	8 9	7 9	4 2
6	9 6	8 7	7 8	4 2
平均 (n=3)	9 7	8 8	7 8	4 2

実施例 1 4

実施例 7 と同様に P A S 正極 (巾 5. 4 × 長さ 2 9. 0 c m²) 及び P A S 負極 (巾 5. 6 × 長さ 3 1. 0 c m²) を得た。正極と負極を厚さ 2 5 μ m のポリエチレンセパレーターを介して捲回し、第 6 図に示すように最外周を気孔率 4 0 % のポリプロピレン製テープにて巻き止めた。

ただし、テープは最外周全周に渡って貼りつけた。更に第 6 図に示すようにリチウム金属箔 (2 0 0 μ m、5. 6 × 4. 9 c m²) をステンレスメッシュ上に圧着したものを上述の捲回物 (第 6 図の 6) の最外周に巻きつけ、負極端子 (2 ") とリチウム端子 (4 ") を溶接してセル外装ケースに挿入して実施例 7 と同様に円筒型キャパシタを 7 本組んだ。7 日間室温にて放置後 1 本を分解したところ、リチウム金属は完全に無くなっていた。正極、負極の活物質重量比および静電容量比は実施例 7 と同様である。

上記残りセル 6 本のうち 3 本に、それぞれ 1 0 0 0 m A の定電流でセル電圧が 3 .

3 Vになるまで充電し、その後3. 3 Vの定電圧を印加する定電流一定電圧充電を1時間行った。次いで、100 mAの定電流でセル電圧が1. 6 Vになるまで放電した。この3. 3 V－1. 6 Vのサイクルを繰り返し、3回目の放電においてセル容量を評価したところ、90 mA hであった（3本の平均値）。

次に放電電流を180 mA（2 C）、450 mA（5 C）、900 mA（10 C）、4500 mA（50 C）と変化させて容量を測定した。結果を表21に示す。このキャパシタのエネルギー密度と出力密度は15 Wh/l、600 W/lであった。

更にサイクルを100サイクル行い、セル容量を評価したところ89 mA hであった。

また、残り3本に、それぞれ1000 mAの定電流でセル電圧が3. 6 Vになるまで充電し、その後3. 6 Vの定電圧を印加する定電流一定電圧充電を1時間行った。次いで、100 mAの定電流でセル電圧が1. 6 Vになるまで放電した。この3. 6 V－1. 6 Vのサイクルを繰り返し、3回目の放電においてセル容量を評価したところ、100 mA hであった（3本の平均値）。

次に放電電流を200 mA（2 C）、500 mA（5 C）、1000 mA（10 C）、5000 mA（50 C）と変化させて容量を測定した。結果を表22に示す。このキャパシタのエネルギー密度と出力密度は16 Wh/l、700 W/lであった。

更にサイクルを100サイクル行い、セル容量を評価したところ98 mA hであった。

表21

各放電電流におけるセル容量（単位：mAh）

サンプル No.	放電電流			
	2 C (180mA)	5 C (450mA)	10 C (900mA)	50 C (4500mA)
1	89	80	74	37
2	89	79	73	38
3	88	81	72	38
平均 (n=3)	89	80	73	38

表 2 2

各放電電流におけるセル容量 (単位: mAh)

サンプル No.	放電電流			
	2C (200mA)	5C (500mA)	10C (1000mA)	50C (5000mA)
4	9 6	8 8	7 8	4 3
5	9 7	8 7	7 8	4 2
6	9 6	8 8	7 9	4 2
平均 (n=3)	9 6	8 8	7 8	4 2

比較例 8

最外周の巻き止めテープに気孔率 0 % のポリプロピレン製テープを用いる以外は実施例 1 2 と同様に円筒型キャパシタを 7 本組んだ。7 日間室温にて放置後 1 本を分解したところ、リチウム金属が殆ど残っていた。

上記残りセル 6 本のうち 3 本に、それぞれ 1 0 0 0 mA の定電流でセル電圧が 3. 3 V になるまで充電し、その後 3. 3 V の定電圧を印加する定電流一定電圧充電を 1 時間行った。次いで、1 0 0 mA の定電流でセル電圧が 1. 6 V になるまで放電した。この 3. 3 V - 1. 6 V のサイクルを繰り返し、3 回目の放電においてセル容量を評価したところ、3 4 mAh であった (3 本の平均値)。このキャパシタのエネルギー密度は 4. 8 Wh / l であり、1 0 Wh / l 以下であった。

更に放電電流 1 0 0 mA にてサイクルを 1 0 0 サイクル行い、セル容量を評価したところ 1 3 mAh であった。

電極の巻き止めテープに気孔率 0 % のテープを用い前面に貼り、その上にリチウムを配置した場合、リチウムが負極に担持できず、十分な容量が得られなかった。また、サイクル劣化も大きかった。

巻き止めテープに多孔質なものを用いることにより、実施例 1 4 に示したように電極の捲回物 (6) を作る工程とリチウムを配置する工程を別々にすることが可能になり (実施例 7 については負極集電体上にリチウムを圧着するので、電極の捲回工程とリチウム配置の工程は同時)、工業的にも自由度が高くなり好適である。

実施例 1 5

電解液としてエチレンカーボネート、ジエチルカーボネートおよびプロピレンカーボネートを重量比で3:4:1とした混合溶媒に、1モル/lの濃度に LiPF_6 を溶解した溶液を用いた以外は実施例7と同様に、セルを7本組んだ。7日間室温にて放置後1本を分解したところ、リチウム金属は完全に無くなっていた。正極、負極の活物質重量比および静電容量比は実施例7と同様である。

上記残りセル6本のうち3本に、それぞれ1000mAの定電流でセル電圧が3.3Vになるまで充電し、その後3.3Vの定電圧を印加する定電流一定電圧充電を1時間行った。次いで、100mAの定電流でセル電圧が1.6Vになるまで放電した。この3.3V-1.6Vのサイクルを繰り返し、3回目の放電においてセル容量を評価したところ、90mAhであった(3本の平均値)。

次に放電電流を180mA(2C)、450mA(5C)、900mA(10C)、4500mA(50C)と変化させて容量を測定した。結果を表23に示す。このキャパシタのエネルギー密度と出力密度は15Wh/l、650W/lであった。

更にサイクルを100サイクル行い、セル容量を評価したところ89mAhであった。

また、残り3本に、それぞれ1000mAの定電流でセル電圧が3.6Vになるまで充電し、その後3.6Vの定電圧を印加する定電流一定電圧充電を1時間行った。次いで、100mAの定電流でセル電圧が1.6Vになるまで放電した。この3.6V-1.6Vのサイクルを繰り返し、3回目の放電においてセル容量を評価したところ、100mAhであった(3本の平均値)。

次に放電電流を200mA(2C)、500mA(5C)、1000mA(10C)、5000mA(50C)と変化させて容量を測定した。結果を表24に示す。このキャパシタのエネルギー密度と出力密度は16Wh/l、750W/lであった。

更にサイクルを100サイクル行い、セル容量を評価したところ98mAhであった。

表 2 3

各放電電流におけるセル容量 (単位: mAh)

サンプル No.	放電電流			
	2C (180mA)	5C (450mA)	10C (900mA)	50C (4500mA)
1	8 9	8 2	7 5	4 3
2	8 8	8 2	7 6	4 2
3	8 8	8 0	7 4	4 2
平均 (n=3)	8 8	8 1	7 5	4 2

表 2 4

各放電電流におけるセル容量 (単位: mAh)

サンプル No.	放電電流			
	2C (200mA)	5C (500mA)	10C (1000mA)	50C (5000mA)
4	9 6	8 9	8 1	4 8
5	9 7	9 0	8 3	4 7
6	9 6	9 0	8 2	4 7
平均 (n=3)	9 6	9 0	8 2	4 7

実施例 1 6

実施例 1 5 と実施例 7 と同様のセルを各 1 本組んだ。7 日間室温にて放置した後、実施例 1 5 と同様の 3. 3 V - 1. 6 V のサイクルを行い、初期容量 (1 サイクル目) と 1 0 0 0 0 サイクル繰り返した後のセル容量を測定した結果を表 2 5 に示す。

表 2 5

No.	実施例 1 5	実施例 7
1	8 9	9 0
1 0 0 0 0	7 8	4 6

電解液としてエチレンカーボネート、ジエチルカーボネートおよびプロピレンカーボネートを重量比で 3 : 4 : 1 とした混合溶媒に、1 モル / l の濃度に LiPF_6 を溶解した溶液を用いた方が、プロピレンカーボネートを単独で用いた方と比較して 1

0000サイクル後の容量保持率が高い結果が得られた。

実施例17

セパレータとして厚さ25 μ m、気孔率60%のセルロース／レーヨン系不織布を用いた以外は実施例7と同様に、円筒型キャパシタを7本組んだ。7日間室温にて放置後1本を分解したところ、リチウム金属は完全に無くなっていた。正極、負極の活物質重量比および静電容量比は実施例7と同様である。

上記残りセル6本のうち3本に、それぞれ1000mAの定電流でセル電圧が3.3Vになるまで充電し、その後3.3Vの定電圧を印加する定電流一定電圧充電を1時間行った。次いで、100mAの定電流でセル電圧が1.6Vになるまで放電した。この3.3V－1.6Vのサイクルを繰り返し、3回目の放電においてセル容量を評価したところ、90mAhであった（3本の平均値）。

次に放電電流を180mA（2C）、450mA（5C）、900mA（10C）、4500mA（50C）と変化させて容量を測定した。結果を表26に示す。このキャパシタのエネルギー密度と出力密度は15Wh/l、650W/lであった。

更にサイクルを100サイクル行い、セル容量を評価したところ89mAhであった。

また、残り3本に、それぞれ1000mAの定電流でセル電圧が3.6Vになるまで充電し、その後3.6Vの定電圧を印加する定電流一定電圧充電を1時間行った。次いで、100mAの定電流でセル電圧が1.6Vになるまで放電した。この3.6V－1.6Vのサイクルを繰り返し、3回目の放電においてセル容量を評価したところ、100mAhであった（3本の平均値）。

次に放電電流を200mA（2C）、500mA（5C）、1000mA（10C）、5000mA（50C）と変化させて容量を測定した。結果を表27に示す。このキャパシタのエネルギー密度と出力密度は16Wh/l、750W/lであった。

更にサイクルを100サイクル行い、セル容量を評価したところ98mAhであった。

表 2 6

各放電電流におけるセル容量 (単位 : mAh)

サンプル No.	放電電流			
	2C (180mA)	5C (450mA)	10C (900mA)	50C (4500mA)
1	8 9	8 1	7 4	4 2
2	8 7	8 0	7 4	4 1
3	8 8	8 1	7 4	4 1
平均 (n=3)	8 8	8 1	7 4	4 1

表 2 7

各放電電流におけるセル容量 (単位 : mAh)

サンプル No.	放電電流			
	2C (200mA)	5C (500mA)	10C (1000mA)	50C (5000mA)
4	9 6	8 8	8 0	4 5
5	9 7	9 0	8 1	4 5
6	9 7	8 9	8 1	4 6
平均 (n=3)	9 7	8 9	8 1	4 5

請 求 の 範 囲

1. 正極、負極並びに電解液としてリチウム塩の非プロトン性有機溶媒溶液を備えた有機電解質キャパシタであって、正極活物質がリチウムイオンおよびアニオンを可逆的に担持可能な活物質であり、また負極活物質がリチウムイオンを可逆的に担持可能な活物質であり、負極活物質の単位重量当たりの静電容量が正極活物質の単位重量当たりの静電容量の3倍以上を有し、かつ正極活物質重量が負極活物質重量よりも大きく、負極には予めリチウムイオンが担持されていることを特徴とする有機電解質キャパシタ。
2. 正極と負極が捲回、もしくは3層以上積層されたセル構成を有することを特徴とする請求項1記載の有機電解質キャパシタ。
3. 請求項1あるいは2記載の有機電解質キャパシタにおいて、正極集電体及び負極集電体が、それぞれ表裏面を貫通する孔を備え、リチウム金属と負極の電気化学的接触により、電池内で負極にリチウムイオンを担持することを特徴とする有機電解質キャパシタ。
4. 請求項3記載の有機電解質キャパシタにおいて、リチウム金属が負極あるいは正極と対向して配置されることを特徴とする有機電解質キャパシタ。
5. キャパシタの耐電圧が3.3Vを超える事を特徴とした請求項1-4のいずれかに記載の有機電解質キャパシタ。
6. 正極集電体表面にはカーボン系の導電性塗料がコーティングされていることを特徴とする請求項1-5のいずれかに記載の有機電解質キャパシタ。
7. 負極集電体表面にはカーボン系の導電性塗料がコーティングされていることを特徴とする請求項1-6のいずれかに記載の有機電解質キャパシタ。
8. 正極集電体箔表面にカーボン系の導電性塗料をコーティングした後にパンチングまたはエキスパンドして表裏面を貫通する孔を付与させた集電体を用いる請求項3-7のいずれかに記載の有機電解質キャパシタ。
9. 負極集電体箔表面にカーボン系の導電性塗料をコーティングした後にパンチングまたはエキスパンドして表裏面を貫通する孔を付与させた集電体を用いる請求項3-

8のいずれかに記載の有機電解質キャパシタ。

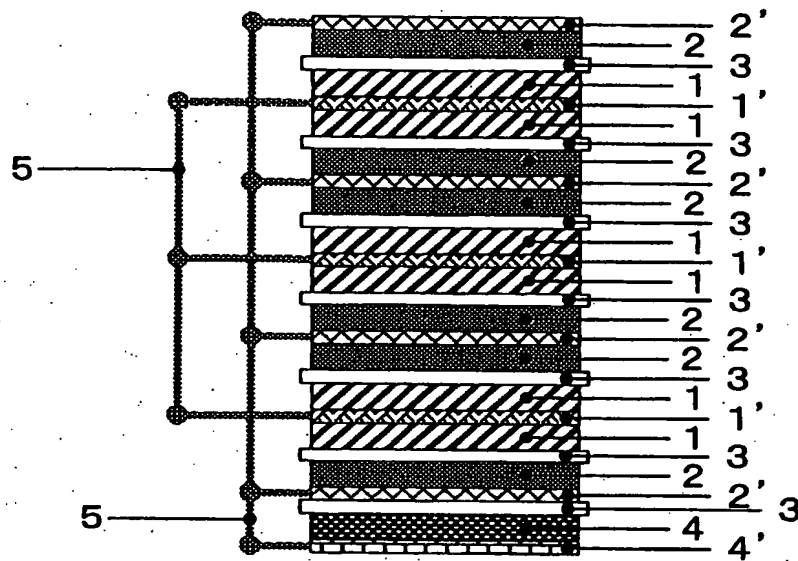
10. 正極、負極をセパレータを介して積層や捲回して電池を構成する際に、多孔質なテープで積層体や捲回体を固定する請求項3-9のいずれかに記載の有機電解質キャパシタ。

11. 非プロトン性有機溶媒がエチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、及びプロピレンカーボネートの混合溶媒であり、プロピレンカーボネートが重量比で全体の25%以下であり、且つエチレンカーボネートとジエチルカーボネートの比率が70/30~30/70であることを特徴とする請求項1-10のいずれかに記載の有機電解質キャパシタ。

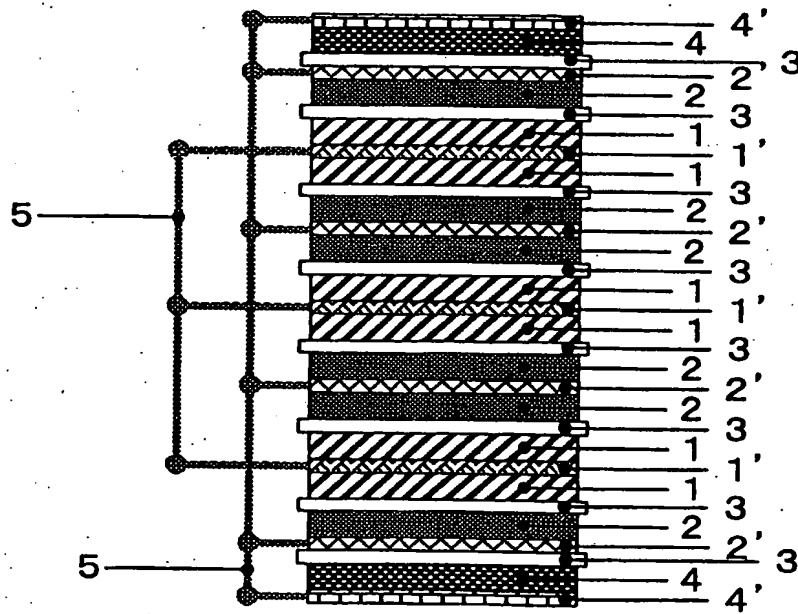
12. セパレータの厚みが正極と負極の厚みの和に対して4%以上15%以下であり且つ、セパレータの気孔率が50%以上80%以下であることを特徴とする請求項1-11のいずれかに記載の有機電解質キャパシタ。

13. 請求項1-12のいずれかに記載の負極活物質が、芳香族系縮合ポリマーの熱処理物であって、その活物質の水素原子/炭素原子の比が0.50~0.05であるポリアセン系骨格構造を有する不溶不融性基体である有機電解質キャパシタ。

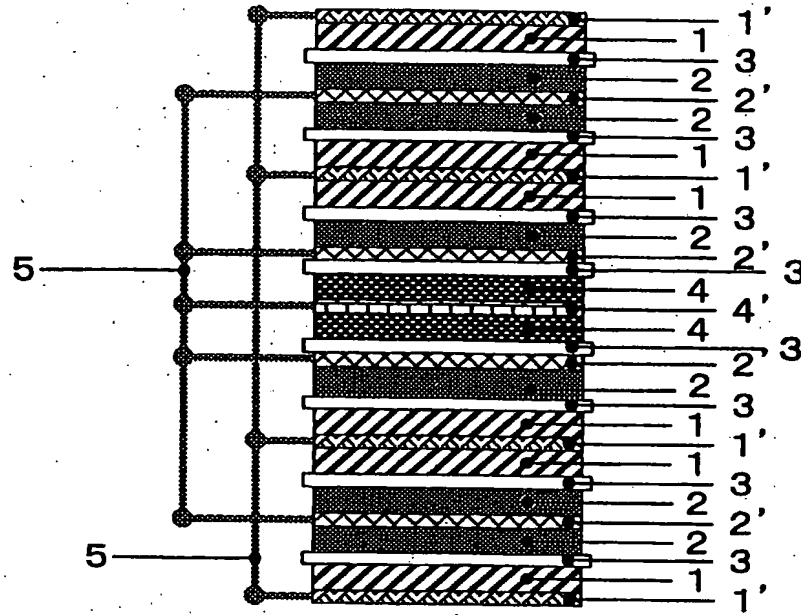
第1図



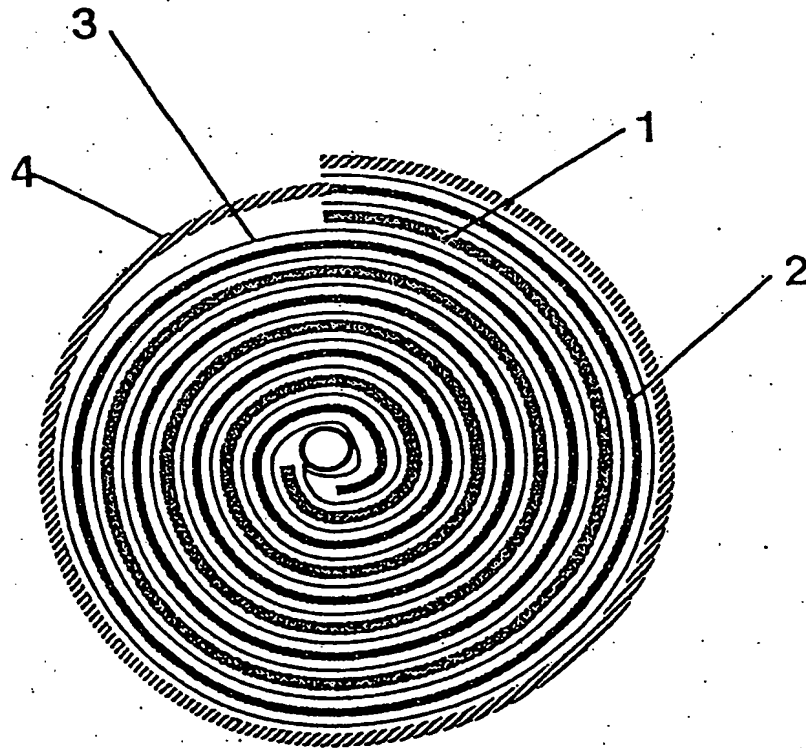
第2図



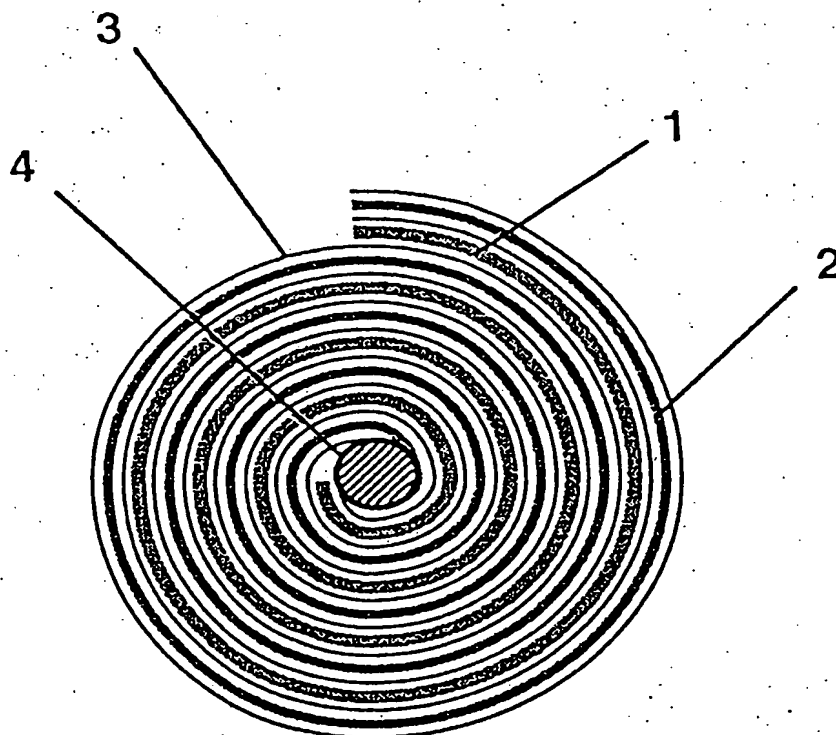
第3図



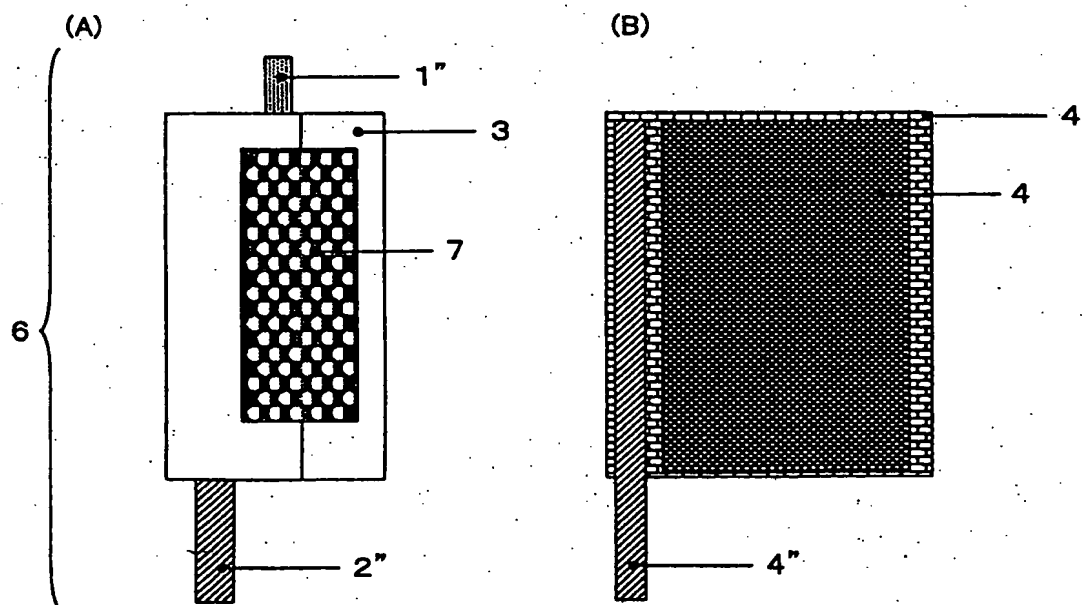
第4図



第5図



第6図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/03227

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01G9/058, H01G9/038

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01G9/058, H01G9/038

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 9-55342 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 25 February, 1997 (25.02.97), & DE 19548005 A & US 5953204 A1	1-13

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
18 June, 2002 (18.06.02)

Date of mailing of the international search report
02 July, 2002 (02.07.02)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01G 9/058, H01G 9/038

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01G 9/058, H01G 9/038

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2002年
 日本国登録実用新案公報 1994-2002年
 日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 9-55342 A (旭硝子株式会社) 1997. 02. 25 & DE 19548005 A & US 5953204 A1	1-13

☐ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18. 06. 02

国際調査報告の発送日

02.07.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

大澤 孝次



5R

7924

電話番号

03-3581-1101 内線 3565